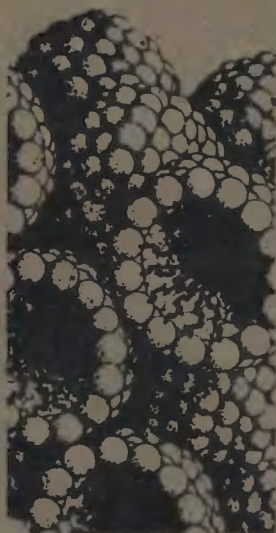


VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

Г.Браун
Дж. Уолкен

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ



Москва

МИР

1982

**Liquid Crystals
and Biological
Structures**

Glenn H. Brown

**Liquid Crystal Institute
Kent State University
Kent, Ohio**

Jerome J. Wolken

**Carnegie-Mellon University
Mellon Institute of Science
Pittsburgh, Pennsylvania**

**ACADEMIC PRESS 1979
NEW YORK SAN FRANCISCO LONDON**

**A SUBSIDIARY OF HARCOURT BRACE
JOVANOVICH, PUBLISHERS**

Г.Браун
Дж. Уолкен

**ЖИДКИЕ
КРИСТАЛЛЫ
И БИОЛОГИЧЕСКИЕ
СТРУКТУРЫ**

Перевод с английского
проф. А. А. Веденова

под редакцией
проф. Я. М. Варшавского

*ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА
1982*

Жидкие кристаллы привлекают внимание биологов в связи с тем, что многие биологические структуры (хлоропласты, мышечная и нервная ткань, мембраны, зрительные рецепторы и другие) обладают жидкокристаллическими свойствами. В монографии, написанной американскими учеными Г. Брауном и Дж. Уолкеном, впервые обобщены данные о роли жидкокристаллического состояния этих структур в функционировании живых систем.

Предназначена для молекулярных биологов, биохимиков, а также химиков и физиков, занимающихся изучением биологических структур.

Редакция литературы по биологии

2001040000

Б $\frac{21005-106}{041(01)-82}$ 106-82, ч. 1

© 1979, by Academic Press, Inc.

© Перевод на русский язык, «Мир», 1982

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Основная особенность книги Г. Браупа и Дж. Уолкена «Жидкие кристаллы и биологические структуры» состоит в том, что в ней на конкретных примерах и в доходчивой форме обосновывается идея о своевременности и плодотворности использования представлений о жидкокристаллическом состоянии при изучении биологических структур.

Небезынтересно, что представление о жидкокристаллическом состоянии как особом состоянии вещества — промежуточном между жидким и твердым — впервые возникло в конце прошлого века именно в биологии и лишь позднее проникло в физику. Задолго до того, как физики и химики заинтересовались тем фактом, что некоторые вещества и их смеси могут существовать в некоем новом, ранее неизвестном фазовом состоянии, биологи уже были знакомы со многими особенностями, характерными для этого состояния, которое они же первыми называли жидкокристаллическим. В настоящее время происходит обратный процесс — основные положения теории жидких кристаллов проникают из физики в биологию.

Современные исследования физиков, химиков и биологов, направленные на выяснение молекулярной организации и механизмов функционирования биологических структур с учетом их жидкокристаллических свойств, начали проводиться сравнительно недавно, в основном после первой Международной конференции по жидким кристаллам, состоявшейся в 1965 г. в США. За короткий срок такие исследования приобрели широкий размах, с одной стороны, благодаря появлению новых экспериментальных методов и теоретических подходов (разработка которых стимулировалась использованием жидких кристаллов в электронной технике), а с другой — в связи с характерным для современной биологии стремлением проникнуть в тайны молекулярных механизмов функционирования биологических структур. В результате мы являемся свидетелями возникновения по существу еще одной новой области исследования, лежащей на границе между физикой, химией и биологией. Характерная особенность этих исследований состоит в том, что биологические системы рассматриваются не столько исходя из химических свойств соединений, образующих такие системы, сколько в структурном аспекте как таковом, с привлечением методов и подходов, разработанных физиками при-

менительно к изучению жидких кристаллов. Получаемая при этом информация позволяет взглянуть на структурную специфику живых систем под новым, весьма неожиданным и нетривиальным углом зрения и перейти от описания внешней формы биологических структур и природы межмолекулярных взаимодействий, определяющих их стабильность, к причинно-следственному пониманию соотношений между структурой и функцией клетки как целого и ее отдельных компонентов.

В связи с этим уместно вспомнить приведенные в книге пророческие высказывания выдающегося английского физика Джона Бернала, который еще 50 лет назад пытался рассматривать отдельные внутриклеточные структуры, целые клетки и даже организмы как жидкокристаллические системы. Его исходная идея состояла в том, что для понимания общих принципов и конкретных механизмов функционирования биологических структур недостаточно знать химические свойства и формулы соединений, из которых они построены. Для этого необходимо, кроме того, понять некие общие принципы их надмолекулярной организации, для чего с успехом могут быть использованы в качестве моделей жидкие кристаллы, сочетающие в себе некоторые свойства кристаллических тел со свойствами жидкостей. Развитие структурно-биологических исследований подтвердило плодотворность такого подхода.

Книга Г. Брауна и Дж. Уолкена представляет собой, насколько мне известно, первую попытку последовательного рассмотрения биологических структур как жидкокристаллических систем. В первой ее части кратко изложены основные представления о жидкокристаллическом состоянии, а во второй описаны некоторые из наиболее важных и достаточно хорошо изученных биологических структур, обладающих рядом свойств, характерных для жидких кристаллов (хлоропласты, зрительные рецепторы, мышцы, нервы и т. д.). Достоинство книги состоит в том, что сочетание обеих ее частей дает возможность читателю составить представление о той ситуации, которая сложилась в настоящее время в данной области исследований. Можно надеяться, что выход в свет русского перевода книги Г. Брауна и Дж. Уолкена привлечет внимание советских биологов, физиков и химиков к интересному быстро развивающемуся научному направлению и будет способствовать более широкому использованию представлений о жидких кристаллах при изучении структурных особенностей биологических систем и механизмов их функционирования.

Я. М. Варшавский

ПРЕДИСЛОВИЕ

Еще за сто лет до того, как химики и физики начали изучать жидкие кристаллы, биологи знали, что живая клетка обладает свойствами, которые мы сейчас называем жидкокристаллическими. Вопрос о жидкокристаллической природе биологических структур впервые обсуждался на сессии Фарадеевского общества в 1933 г., а ко времени проведения первой Международной конференции по жидким кристаллам, которая состоялась в Кентском университете в 1965 г., связь этих систем с биологическими структурами стала предметом оживленной полемики. В 70-х годах авторы этой книги начали «диалог», стараясь понять, какое отношение к биологическим структурам и жизненным процессам имеют свойства и структуры жидких кристаллов.

В данной книге мы попытались наметить в общих чертах связь между жидкими кристаллами и биологическими структурами. Сначала мы рассмотрели принципы классификации жидких кристаллов и особенности этих систем. Затем остановились на некоторых клеточных структурах, обладающих жидкокристаллическими свойствами. Эти примеры были выбраны так, чтобы яснее выделить специфику различных биологических мембран — от клеточной (цитоплазматической) мембраны до мембран рецепторов и эффекторов. Мы не стремились охватить все аспекты жидких кристаллов или биологических структур. Более полную информацию по этим вопросам читатель может получить из обзоров, охватывающих недавние исследования. Кроме специальной литературы, ссылки на которую приведены после каждой главы, можно порекомендовать несколько книг по химии, физике и структуре жидких кристаллов; ссылки на них приведены в конце книги. Мы надеемся и продолжаем надеяться, что предмет этой книги заинтересует студентов и убедит ученых-биологов в больших потенциальных возможностях использования представлений о жидких кристаллах при исследовании самых разных биологических явлений.

*Гленн Г. Браун
Джером Дж. Уолкен*

БЛАГОДАРНОСТИ

Я (Г. Б.) хотел бы поблагодарить аспирантов, сделавших ряд предложений относительно того, как представить свойства и структуры жидких кристаллов. Весьма полезными для меня были также многочисленные беседы с моими коллегами о различных аспектах этого предмета. Мне хотелось бы выразить признательность издательству Academic Press (New York) за разрешение воспроизвести ранее опубликованные материалы. Особую благодарность я хотел бы выразить проф. Альфреду Заупе, д-ру Мари Нойберт и проф. Г. Закману. Я признателен также за разрешение воспроизвести некоторые материалы редактору «*Pramana*» и д-ру Эдриану де Ври. За материалы, частично взятые из отдельных источников, я поблагодарил в подписях к соответствующим рисункам и в примечаниях к таблицам.

Я (Дж. У.) хотел бы поблагодарить издательства Appleton-Century-Crofts (New York), Charles Thomas Publishers (Springfield, Illinois), Van Nostrand Reinhold Company (New York) и Academic Press (New York) за разрешение воспроизвести частично или полностью рисунки и таблицы из ранее опубликованных работ. Благодарю м-ра Оливера Дж. Бэшора, мл. за техническую помощь. Я благодарен всем, кто связан со мной по работе в Биофизической исследовательской лаборатории и кто во многом содействовал мне. Я очень признателен также всем тем, кто любезно прислал мне фотографии, использованные в книге, и мне хотелось бы поблагодарить их: это проф. Сидней Фокс, д-р К. Мюлеталер, д-р Т. Кувабара, д-р Артур Уинффри и проф. А. Заупе. Благодарности за данные, взятые мной частично или полностью из других источников, я выразил в подписях к соответствующим рисункам и в ссылках к таблицам. Приношу благодарность Scaife Family Charitable Trust (Pittsburgh), Kresge Foundation (Troy, Michigan) и Pennsylvania Lions Eye Research Foundation за субсидии, выделенные на научно-исследовательскую работу.

Жидкие кристаллы и клетка

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ

Аспекты молекулярной структуры, которые, по-видимому, чаще всего недооценивались при рассмотрении биологических явлений, — это именно то, что присуще жидким кристаллам.

Дж. Нидхэм (1950)

Что такое жидкие кристаллы? Какие свойства сближают их со структурами живой клетки? Эти вопросы мы и собираемся рассмотреть. Но прежде, чем сделать это, нужно определить само понятие «жидкие кристаллы» и описать их свойства. Тогда мы увидим, какие аналогии можно провести между жидкокристаллическими системами и живыми структурами. В итоге мы попытаемся показать, что жидкие кристаллы обладают такими структурными свойствами и им присуще такое поведение, что они оказываются уникальной модельной системой при изучении ряда биологических явлений.

С точки зрения истории вопроса интересно, что Вирхов, будучи биологом и изучая строение живых клеток, еще в 1854 г. описал миелиновые фигуры. Теперь мы знаем, что миелиновые фигуры в клетке (водно-липидные системы) — это жидкокристаллические структуры. Однако открытие промежуточного «жидкокристаллического» состояния вещества приписывается австрийскому ботанику Фридриху Рейнитцеру; он получил эфир холестерина — холестерилбензоат и обнаружил, что у этого соединения имеются две «точки плавления», при которых происходят фазовые переходы разного характера. При $145,5^{\circ}\text{C}$ структура твердого холестерилбензоата разрушалась, и он превращался в мутную жидкость (теперь известно, что это жидкий кристалл), которая при дальнейшем нагревании до $178,5^{\circ}\text{C}$ становилась прозрачной. Эти наблюдения показали, что у холестерилбензоата имеются три различные фазы; твердая, жидкокристаллическая и жидкая. Рейнитцер описал свой эксперимент в статье, опубликованной в одном из химических журналов в 1888 г.

Заинтересованный таким поведением подобных соединений, Рейнитцер обратился к немецкому физическому химику Отто Леману, чтобы узнать его мнение о своих препаратах и побудить исследовать физические свойства этих соединений. Он писал:

«Осмелюсь просить Вас исследовать более тщательно физическую историю двух прилагаемых веществ. Изучая эти вещества, удастся наблюдать такие замечательные и прекрасные явления, что, я надеюсь, они окажутся в высшей степени интересными и для Вас... Это вещество имеет, если можно так выразиться, две точки плавления. При $145,5^{\circ}\text{C}$ оно плавится, образуя мутный, но полностью жидкий расплав, который при $178,5^{\circ}\text{C}$ внезапно становится совершенно прозрачным. При охлаждении появляются фиолетовый и синий цвета, которые затем быстро исчезают, причем вещество все еще остается жидким, но становится мутным. При дальнейшем охлаждении фиолетовая и синяя окраски появляются снова, и сразу вслед за этим вещество затвердевает, образуя белую кристаллическую массу. Помутнение при охлаждении вызвано появлением звездообразных агрегатов. При плавлении твердого вещества помутнение обусловлено не кристаллами, а жидкостью, которая образует в расплаве маслянистые бороздки».

[Из письма Рейнитцера (Reinitzer, 1888) Леману, воспроизведенного Келкером (Kelker, 1973).]

Вскоре Леман (Lehmann, 1904) провел систематическое исследование органических соединений и нашел, что многие из них по своим свойствам похожи на холестерилбензоат. Каждое из соединений вело себя и как жидкость (по своим механическим свойствам), и как кристаллическое твердое тело (по оптическим свойствам). Леман показал, что мутная промежуточная фаза — это кристаллоподобная структура и предложил для нее термин *жидкий кристалл* (*Flussige Kristalle*). Позднее Леман (Lehmann, 1922) отметил, что свойства, присущие жидким кристаллам, могут быть в чем-то аналогичны свойствам живых структур.

Затем Фридель (Friedel, 1922) указал, что название «жидкий кристалл» вводит в заблуждение, так как соответствующие вещества не являются ни реальными кристаллами, ни реальными жидкостями. Он предложил называть эти состояния *мезоморфными* и подразделил их на три класса. Соединения первого класса (имея в виду их сходство с мылами) он назвал *сметтиками*. Их характерной чертой является упаковка молекул бок-о-бок в последовательность слоев (за исключением сметтика D). Соединения второго класса были названы *нематиками*. Структура нематических веществ не столь регулярна, как у сметтиков, однако они имеют сходные оптические свойства и обладают некоторой молекулярной упорядоченностью. Жидкие кристаллы третьего класса получили наименование *холестериков*, поскольку к ним относилось большое число производных холестерина. Однако сам Фридель не считал холестерики отдельным классом и рассматривал их как нематики.

Позднее Ринне (Rinne, 1933) предложил называть жидкие кристаллы паракристаллами, а также переименовать классы. Наиболее важным следствием его работы было утверждение, согласно которому встречающиеся в природе жидкие кристаллы тесно связаны с процессами жизнедеятельности [это же утверждал и Бернал (Bernal, 1933, 1951)]. Хотя названия «мезоморфные состояния», «паракристаллы» и «анизотропные жидкости» продолжают использовать при описании поведения этих соединений, общепринят термин *жидкий кристалл*. Более полный очерк истории развития науки о жидких кристаллах можно найти в журнале Transactions of the Faraday Society (1933) и в работе Келкера (Kelker, 1973).

Прежде чем подробно обсуждать вопросы классификации, структуры и оптических свойств жидких кристаллов (гл. 2—4), полезно рассмотреть номенклатуру и основу для классификации жидкокристаллических структур различного типа.

В настоящее время известны два основных типа жидких кристаллов: термотропные и лиотропные. Термотропные жидкие кристаллы могут быть либо нематиками, либо смектиками. Слово *нематик* происходит от греческого слова «нить» и указывает на нитевидность нематической структуры, наблюдаемую под микроскопом. В этой структуре молекулы расположены параллельно или почти параллельно друг другу. Они могут двигаться во всех трех направлениях и вращаться вокруг одной оси. Слово *смектик* (также греческого происхождения) означает «смазка», или «грязь». Смектические структуры (за исключением смектика D) слоистые, причем в слоях молекулы расположены так, что их длинные оси параллельны друг другу и приблизительно перпендикулярны плоскостям слоев. Молекулы могут двигаться в двух направлениях (в плоскости) и вращаться вокруг одной оси. Внутри слоя центры молекул расположены либо правильными рядами, либо беспорядочно (при этом сами молекулы остаются параллельными).

К нематическим жидким кристаллам иногда относят также подкласс веществ, о которых говорят как о *холестерически-нематических* жидких кристаллах и которые в литературе часто называют просто холестериками¹. Многие из этих соединений — производные холестерина. В холестериках молекулы уложены в слои толщиной около 2000 Å. Этим они отличаются от смектических структур, где толщина слоев порядка длины молекулы, т. е. около 20 Å. Хотя у большинства холестериков молекулы практически плоские, вверх из этой плоскости выступают боковые цепи, а вниз — несколько атомов водорода. В связи с этим длинные оси

¹ Мы также будем называть их просто холестериками или холестерическими жидкими кристаллами. — *Прим. перев.*

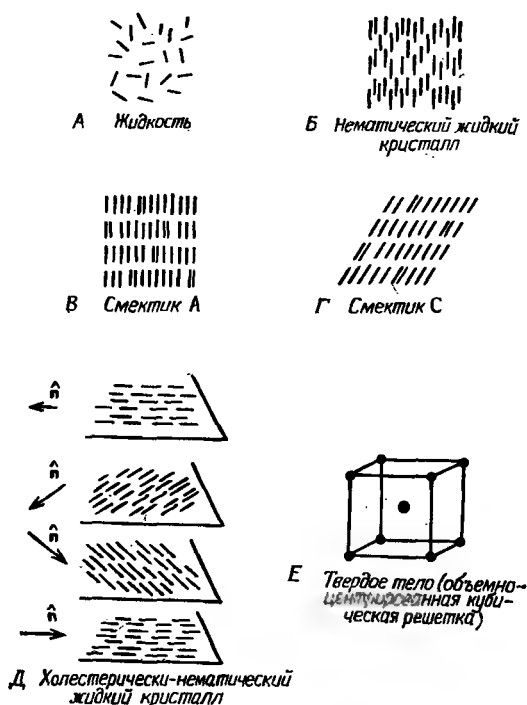


Рис. 1.1. Схематическое изображение расположения молекул в изотропной жидкости (А), в нематическом жидком кристалле (Б), в смектике А (В), в смектике С (Г), в холестерическом жидком кристалле (Д), в твердом теле (Е) (молекулы обозначены точками).

молекул в каждом данном слое слегка повернуты относительно осей в соседних слоях, так что образуется винтовая структура¹.

Различные жидкокристаллические структуры схематически изображены на рис. 1.1. В реальных жидкостях молекулы расположены беспорядочно (рис. 1.1, А). В нематике длинные оси молекул в основном параллельны (рис. 1.1, Б), а смектик А (рис. 1.1, В) обладает двумерной упорядоченностью: внутри слоя центры молекул распределены беспорядочно, а сами слои расположены на одинаковом расстоянии друг от друга. В смектике С, как и в жидкокристаллическом смектике А, молекулы также упакованы в эквидистантные слои. Однако здесь молекулы в каждом слое наклонены по отношению к его плоскости (рис. 1.1, Г). Угол наклона зависит от температуры и геометрии молекул. В холес-

¹ Подробнее см. П. де Жен. Физика жидких кристаллов (разд. 1.3.2). Пер. с англ. — М.: Мир, 1977. — Приж. перев.

терике (рис. 1.1, *Д*) молекулы в каждом слое расположены так же, как в нематической структуре, но слои закручены на определенный угол, т. е. образуется винтовая структура. Твердое кристаллическое состояние обладает трехмерной упорядоченностью, что представлено на рис. 1.1, *Е* объемно-центрированной кубической решеткой. Таким образом, жидкокристаллическое состояние может обладать молекулярной упорядоченностью либо в одном (нематическая структура), либо в двух (большинстве смектических структур), но не в трех измерениях, как реальный кристалл. Оно, следовательно, более структурировано, чем жидкое, но менее структурировано, чем твердое состояние.

Нужно отметить, что жидкие кристаллы оптически анизотропны, т. е. они пропускают свет в разных направлениях с разной скоростью. Если их рассматривать через скрещенные призмы Николя в поляризационный микроскоп, то можно увидеть насыщенные цветные полосы. Цвет холестериков меняется с изменением температуры.

Лиотропные жидкие кристаллы в отличие от термотропных получают при смешивании двух соединений, одно из которых (например, вода) служит растворителем. Они обладают сильным двулучепреломлением. Лиотропные жидкие кристаллы образуются при растворении в воде большинства детергентов, мыл и других поверхностно-активных веществ. Все эти соединения — амфифильные вещества, поскольку в их молекулах есть как полярная группа, растворимая в воде, так и нерастворимая в воде органическая часть. Лиотропные жидкие кристаллы имеют большое биологическое значение, так как состоят из двух или более компонентов (например, системы липид — вода, липид — вода — белок), причем вода является неотъемлемой частью этих жидкокристаллических структур.

Как мы уже говорили, важным свойством жидких кристаллов является то, что они обладают и молекулярной подвижностью, и структурной упорядоченностью. Кроме того, жидкие кристаллы «реагируют» на разнообразные внешние воздействия — свет, звук, механическое давление, изменения температуры, электрические и магнитные поля, а также на химические изменения в окружающей среде — т. е. обладают свойствами, характерными для живых клеток.

Бернал (Bernal, 1933) высказал предположение, что живая клетка представляет собой по-существу жидкий кристалл.

«Жидкий кристалл в клетке благодаря своей структуре становится прото-органом механической, химической и электрической активности и, будучи ассоциирован (с другими жидкими кристаллами) в специализированных клетках высших животных, дает начало истинным органам, таким, как мышца и нерв. Второе, и, возможно, более важное — это то, что ориентированные молекулы жидких кристаллов образуют идеаль-

ную среду для каталитического действия, в частности действия сложного типа, способного обеспечить рост и воспроизведение. Наконец, в жидком кристалле могут существовать присущие только ему структуры, линии особенностей, стержни, конусы и т. д. Такие структуры свойственны жидкому кристаллу как целому, а не его молекулам, которые можно заменить на другие, не разрушая этих структур; последние сохраняются, несмотря на текучесть вещества. Это как раз те свойства, которые необходимы для степени организации, промежуточной между организацией непрерывной среды (жидкости или кристаллического твердого тела) и простейшей живой клеткой».

В поисках ответа на вопрос о связи жидких кристаллов с живой клеткой мы начнем с описания структуры и свойств жидких кристаллов (гл. 2—4). Затем рассмотрим свойства молекул, из которых состоят клеточные структуры (такие, как клеточные мембраны), и механизм действия этих структур (гл. 5—11). Располагая такими сведениями, мы сможем попытаться провести аналогию между ними и жидкими кристаллами. Например, клеточные мембраны являются по своей структуре жидкокристаллическими системами липид — белок — вода, и имеющиеся данные об этих системах можно использовать для выяснения природы процессов в клетке, связанных с мембранами. В заключение мы рассмотрим применение жидких кристаллов в качестве аналитического и диагностического инструмента в медицине (гл. 12).

Это краткое введение в науку о жидких кристаллах приводит нас к необходимости сначала описать их структуру и поведение и только затем перейти к обсуждению живых систем.

ЛИТЕРАТУРА

- Bernal J. D.* (1933). Liquid crystals and anisotropic melts, Trans, Faraday Soc., 29, 1082.
- Bernal J. D.* (1951). The Physical Basis of Life, Routledge and Kegan Paul, London.
- Friedel G.* (1922). Les états mésomorphes de la matière, Ann. Phys. (Leipzig [4]), 18, 273.
- Kelker H.* (1973). History of liquid crystals, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 24, 1—86.
- Lehmann O.* (1904). Flüssige Kristalle, sowie Plastizität von Kristallen im Allgemeinen, Molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen, Englemann, Leipzig.
- Lehmann O.* (1922). In: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Physik-Chem. Methoden, Untersuchung des Verhaltens gelöster Stoffe (E. Arberhalden, ed.), Ab. III, Teil A2, pp. 123—352, Urban and Schwarzenberg, Munich.
- Needham J.* (1950). Biochemistry and Morphogenesis, p. 661, Cambridge Univ. Press, London, and New York.
- Reinitzer F. O.* (1888). Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins, Monatsch. Chem., 9, 421.
- Ritne F.* (1933). Investigations and considerations concerning paracrystallinity, Trans. Faraday Soc., 29, 1016.
- Transactions of the Faraday Society, 29, 881—1085 (1933).
- Virchow R.* (1854). Virchows Arch. Pathol. Anat. Physiol., 6, 562,

КЛАССИФИКАЦИЯ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

I. Введение

Простого метода классификации жидких кристаллов не существует. Весьма разумную классификацию предложили Хоузмен и др. (Hosemann et al., 1967), но для этой книги она слишком сложна.

Мы воспользуемся классификацией, применяющейся в настоящее время в науке о жидких кристаллах. Эта классификация общепринята и по своей природе эмпирична, однако она не является ни систематической, ни глубокой. Мы решили рассмотреть классификацию как термотропных, так и лиотропных жидких кристаллов, поскольку и те и другие встречаются в живых системах. Наиболее характерны для биологических структур лиотропные системы.

Можно ожидать, что в ближайшие годы появится более систематическая и глубокая классификация, в основу которой будет положена структура вещества. Следует заметить, что такое специальное название, как «смектик А», относится к молекулярной упаковке определенного типа и поэтому полезно. Название «смектик С» также означает, что существует конкретная структура с определенной молекулярной упаковкой и что она отличается от смектика А. Однако термины «смектик А» и «смектик С» — лишь эмпирические наименования, а не составные части какой-то систематической классификации.

II. Газообразное, жидкое, жидкокристаллическое и твердое состояния вещества

На протяжении двух столетий ученые исследовали три состояния вещества — газообразное, жидкое и твердое. Жидкокристаллическое состояние можно рассматривать как четвертое состояние вещества. Жидкокристаллические структуры имеются как в живых, так и в неживых системах. В живых организмах они

обнаружены в клеточных мембранах и во многих тканях. В лаборатории их можно получить, нагревая определенные органические вещества (термотропные жидкие кристаллы) или смешивая два или более компонента (лиотропные жидкие кристаллы). Жидкие кристаллы образуют в водной среде некоторые гидратированные оксиды металлов (например, железа, ванадия, молибдена).

Рассмотрим вкратце основные свойства всех четырех состояний вещества.

А. Газообразное состояние

Молекулы газа находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга. Обладая тепловой энергией, они постоянно движутся, сталкиваясь случайным образом друг с другом и со стенками сосуда так, что при этом энергия системы не уменьшается. Благодаря тому, что частицы газа почти не взаимодействуют, последний может неограниченно расширяться. Таким образом, отличительной чертой газообразного состояния является то, что частицы вещества (атомы или молекулы) по сути дела независимы друг от друга, за исключением моментов случайных столкновений.

Б. Жидкое состояние

Жидкость принимает форму сосуда, в котором она находится, и ограничена сверху своей свободной поверхностью. Важнейшее свойство жидкости состоит в том, что она занимает определенный объем, т. е. при данных температуре и давлении имеет определенную плотность. Молекулы жидкости расположены достаточно близко друг к другу. В противоположность газу притяжение между данной молекулой и ее ближайшими соседями велико, и когда жидкость течет, ее объем сохраняется. Однако у молекул жидкости нет определенных соседей, как в твердом теле, и эта нерегулярность приводит к большим вариациям в расположении молекул. Таким образом, для жидкого состояния характерно отсутствие регулярности, т. е. определенного взаимного расположения молекул. Если бы существовал экспериментальный метод, позволяющий проводить мгновенные определения свойств жидкости, то мы увидели бы, что они близки к свойствам твердого тела. Иными словами, молекулам в жидкости присущ ближний порядок, а межмолекулярные расстояния по порядку величины близки к размерам молекул.

В. Твердое состояние

Основное свойство кристаллического состояния, отличающее его от жидкого и газообразного, — это упорядоченное расположение молекул, обусловленное их взаимодействием. Тепловое возбуждение нарушает эту упорядоченность, и при достаточно высокой температуре, когда средняя тепловая энергия молекул становится больше энергии связи, их взаимное влияние ослабевает, и твердое тело разрушается, превращаясь в жидкий кристалл или жидкость. Свойство твердого тела, по которому легче всего отличить его от газа или жидкости, — это способность противодействовать силам сдвига и возвращаться к прежней форме из слегка деформированного состояния. Жидкие кристаллы по своим деформационным свойствам в какой-то степени подобны твердым телам, но деформации в них могут быть больше. При нагревании твердого тела упорядоченная кристаллическая структура разрушается при строго определенной температуре — происходит резкий фазовый переход. Характеризуя три обычных состояния вещества, можно сказать, что структура твердых кристаллов регулярная и когерентная, жидкостей — нерегулярная и когерентная, газов — нерегулярная и некогерентная.

Г. Жидкокристаллическое состояние

Название *жидкие кристаллы* одновременно интригует и озадачивает. Оно кажется внутренне противоречивым, но в действительности введено для того, чтобы описать свойства определенного состояния вещества. Жидкий кристалл можно представить как конденсированную жидкость, обладающую спонтанной анизотропией.

Жидкокристаллическое состояние — это состояние, в котором веществу одновременно присущи свойства и жидкости, и твердого тела и в котором многие свойства являются промежуточными между свойствами жидкости и кристалла. В жидких кристаллах дальний порядок (как в кристалле) сочетается со способностью образовывать капли и течь (как у воды и подобных ей жидкостей). Некоторые свойства, характерные для жидких кристаллов, отсутствуют как у жидкостей, так и у твердых тел. К таким свойствам относятся: 1) способность образовывать «монокристаллы» во внешнем магнитном и/или электрическом поле; 2) гораздо более высокая, чем у жидкостей или твердых тел, оптическая активность (холестерические жидкие кристаллы); 3) чувствительность холестериков к температуре, проявляющаяся в изменении цвета. При нагревании твердого тела и переходе его в жидкое кристаллическое состояние вещество становится мутным,

двулучепреломляющим и жидким, причем его консистенция у разных соединений меняется от консистенции пасты до консистенции невязкой жидкости. При дальнейшем нагревании эта мутная анизотропная жидкость превращается в изотропную (оптические свойства которой не зависят от направления). Описанные фазовые переходы можно представить так:



Охлаждая систему, процесс можно обратить; однако отдельные жидкие кристаллы переохлаждаются, образуя неустойчивую (метастабильную) фазу. Жидкие кристаллы чрезвычайно чувствительны к внешним воздействиям, которые могут вызывать существенные изменения их свойств. Например, электрическое напряжение около 1,5 В, приложенное к пленке нематического жидкого кристалла толщиной 10—25 мкм, сильно меняет ее оптические свойства.

III. Классификация и номенклатура термотропных жидких кристаллов

Как указывалось выше, жидкие кристаллы можно подразделить на два типа — термотропные и лиотропные. Представители обоих типов обладают полиморфизмом, т. е. жидкий кристалл, образованный из одного вещества (термотропный) или из смеси веществ (лиотропный), может существовать в нескольких жидкокристаллических фазах. Классификация известных жидкокристаллических структур приведена на рис. 2.1.

Перечень некоторых типичных органических веществ, образующих термотропные жидкие кристаллы, дан в табл. 2.1 (Sackmann, Demus, 1966, 1973). Здесь указаны три термотропных нематических жидкокристаллических вещества и семь смектических. Символ S_B , например, означает, что мы имеем дело со смектическим жидким кристаллом, причем индекс B указывает на определенный тип смектика. Этот индекс говорит только о том, что данный смектический жидкий кристалл отличается от шести других смектиков. Мы рассмотрим два наиболее распространенных нематических жидких кристалла (нематик и холестерик) и те смектические жидкие кристаллы, которые чаще всего встречаются в лабораторных исследованиях и в живых системах.

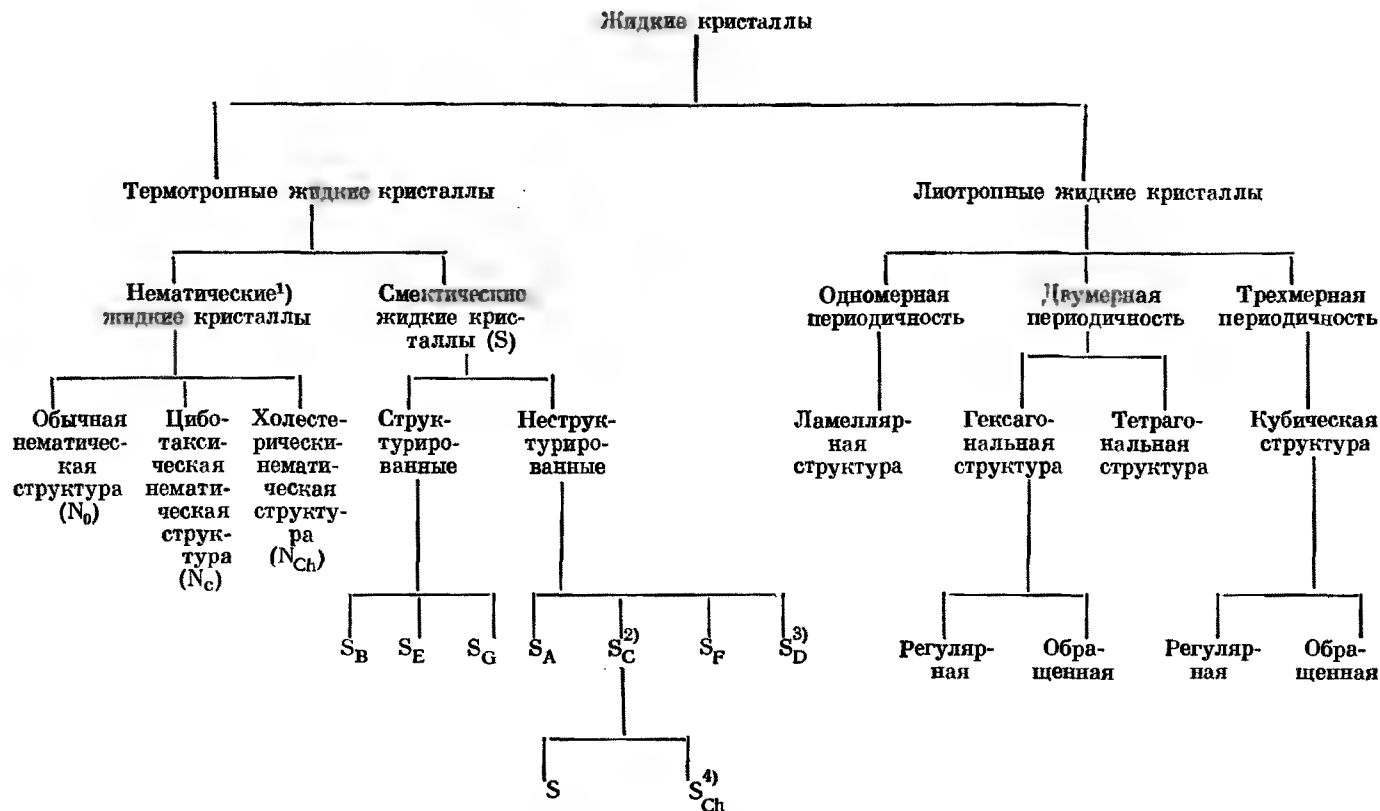


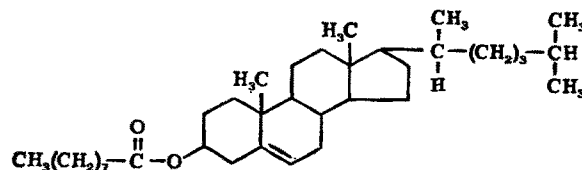
Рис. 2.1. Классификация жидких кристаллов. ¹⁾ Были предложены такие классы, как косые циботаксические нематические жидкие кристаллы и промежуточные нематические жидкие кристаллы. ²⁾ Нормальный смектик С. ³⁾ Изотропный. ⁴⁾ Кроме нормального смектика С была идентифицирована холестерическая структура смектика С. (Brown, 1977).

НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОТРОПНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ (Brown, 1977)

Формула	Наименование	Область существования в жидкокристаллическом состоянии, °C
I. Нематические жидкие кристаллы		
А. Некоторые обычные классические нематические жидкие кристаллы		
$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{H})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9-n$	<i>n</i> -Метоксибензилиден- <i>n</i> '-н-бутиланилин (МББА)	21—47
$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{O})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9-n$	<i>n</i> -Метокси- <i>n</i> '-н-бутилазоксibenзол	19—76 (смесь изомеров)
$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{O})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$	<i>n</i> -Азоксанизол (ПАА)	117—137
$n\text{-H}_{13}\text{C}_6-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	<i>n</i> -н-Гексил- <i>n</i> '-цианобифенил	14—28

Б. Холестерические жидкие кристаллы

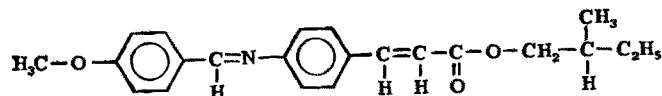
1. Сложные эфиры холестерина



Холестерилнонаоат.

145—179

2. Нехолестериновые хиральные соединения



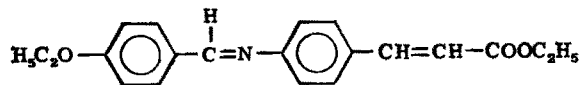
(-)-2-метилбутил-*n*-(*n'*-метоксибен-
зиденамино)циннамат

76—125

II. Сметические жидкие кристаллы

А. Структурированные жидкие кристаллы

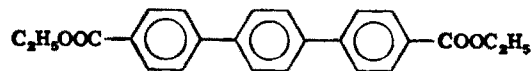
Сметик В



Этил-*n*-этоксibenзаль-*n'*-аминоцин-
намат

77—116

Сметик Е

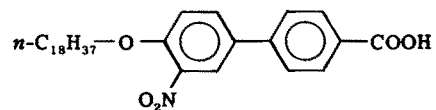


Диэтил-*p*-терфенил-*n*-*n''*-карбоксилат

173—189

Формула	Наименование	Область существования в жидкокристаллическом состоянии, °C
Смектик G		
$n\text{-H}_{11}\text{C}_5\text{-O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_{11}-n$	2-(<i>n</i> -пентилфенил)-5-(<i>n</i> -пентилокси-фенил)пиримидин	79—103
Двуосный смектик S _B (или смектик H)		
$\text{C}_4\text{H}_9\text{-O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5$	4-бутилоксибензаль-4-этиланилин	40,5—51
Б. Неструктурированные смектические жидкие кристаллы		
Смектик А		
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOC}_2\text{H}_5$	Этил- <i>n</i> -(<i>n'</i> -фенилбензальамино)бензоат	121—131
Смектик С		
$n\text{-H}_{17}\text{C}_8\text{-O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	<i>n</i> -Октилоксибензойная кислота	108—147

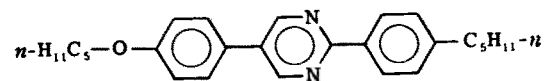
Смектик D



n'-н-Октадецилокси-3'-нитродифе-
нил-*n*-карбоновая кислота

159—195

Смектик F



2-(*n*-пентилфенил)-5-(*n*-пентилокси-
фенил)пиримидин

103—114

А. Нематические жидкие кристаллы

1. Обычные нематические структуры

Обычные нематические жидкие кристаллы можно получить, нагревая органические вещества, не являющиеся оптически активными. Жидкие кристаллы образуются при нагревании некоторых рацемических смесей. Молекулы в таких кристаллах обычно вытянуты, хотя известно, что жидкий кристалл нематического типа может быть образован и молекулами другой формы (например, дископодобными). Отличительной особенностью нематических жидких кристаллов является в первую очередь параллельное расположение длинных осей молекул. Однако дальний порядок в расположении центров молекул в обычном нематике отсутствует.

Двумерная картина расположения молекул в нематическом жидком кристалле схематически представлена на рис. 1.1, Б. Молекулы на этом рисунке изображены в виде палочек. Они могут двигаться в трех направлениях и вращаться вокруг одной оси. Такое расположение молекул напоминает упаковку круглых карандашей в коробке; они могут скользить и перекатываться, но остаются параллельными.

2. Холестерические структуры

Холестерические жидкие кристаллы впервые наблюдались для эфиров холестерина. Подобные кристаллы образуют некоторые оптически активные органические вещества или их смеси, а также смеси оптически активных веществ с нематическими жидкими кристаллами. Холестерики смешиваются с нематиками и имеют свойственную нематикам упаковку молекул в виде слоев, закрученных друг относительно друга. Эта винтовая структура характеризуется шагом — расстоянием, на котором происходит поворот на 360° .

Закрученные нематические жидкие кристаллы (т. е. холестерические жидкие кристаллы) можно получить, механически закрутив обычный нематический жидкий кристалл. Это легко сделать, если натереть две стеклянные пластинки (между которыми затем будет помещен жидкокристаллический образец) в одном и том же направлении и повернуть их затем так, чтобы эти направления стали взаимно перпендикулярны. Такой жидкий кристалл поворачивает плоскость поляризации света на 90° . Получить холестерическую структуру можно и химическим путем (см. ниже).

Б. Смектические жидкие кристаллы

В литературе описано семь смектических структур; их называют смектик А, смектик В и т. д. до смектика Г.

Термин «смектик» ничего определенного не означает; он используется для всех термотропных жидких кристаллов, не являющихся нематиками и холестериками. У шести из семи смектических структур упаковка молекул слоистая, седьмая структура (ее мы рассмотрим позднее) изотропная. Смектические жидкие кристаллы можно разделить на две подгруппы — с регулярным и нерегулярным расположением молекул.

У большинства смектических структур молекулы упакованы в слои; в зависимости от степени упорядоченности молекул в слоях различают смектики со структурированными и неструктурированными слоями. Для структурированных смектических жидких кристаллов характерно наличие дальнего порядка в расположении молекул в слоях, они образуют регулярную двумерную решетку.

Схематическая двумерная картина расположения молекул в смектике А приведена на рис. 1.1, В. Заметим, что слои эквидистантные, а центры молекул в них расположены беспорядочно. Структура смектика С (рис. 1.1, Г) аналогична, но молекулы здесь расположены в слоях наклонно.

Дополнительные сведения о структуре термотропных жидких кристаллов будут приведены в гл. 3.

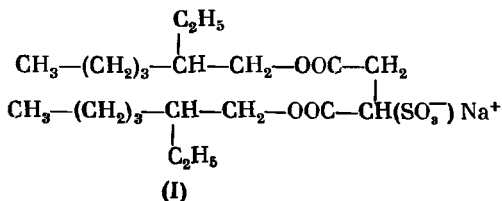
IV. Классификация и номенклатура лиотропных жидких кристаллов

А. Введение

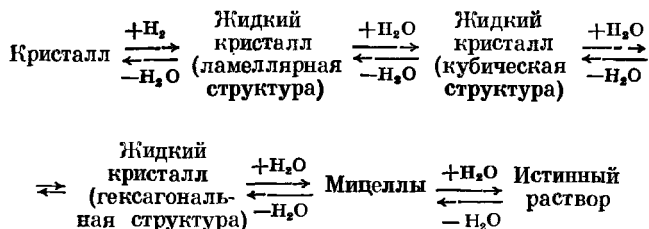
Лиотропные жидкие кристаллы подразделяют — исходя в основном из их структуры — на несколько категорий (рис. 2.1).

Рассматривая лиотропные жидкие кристаллы, мы опишем прежде всего двухкомпонентные системы, состоящие из воды и амфифильных веществ. Известно, однако, что лиотропные жидкие кристаллы образуются и в многокомпонентных системах. В живых организмах примером такой системы может служить смесь лецитин—холестерин—соли желчных кислот—вода. У молекул амфифильных веществ имеется гидрофильная полярная (ионная) «головка» и нерастворимый в воде (гидрофобный) органический «хвост». Геометрия молекул амфифильных веществ обычно бывает двух типов. К типу 1 относятся молекулы, подобные молекулам стеарата натрия; у них полярная головка связана с длинным гидрофобным (нерастворимым в воде) хвостом. У молекул типа 2 к полярной головке присоединены два таких хвоста. Гидрофоб-

ные группы обычно расположены либо бок-о-бок, образуя структуру типа «скрученной нити», либо под острым углом друг к другу, и тогда структура имеет форму «колышка». Примером молекул второго типа могут служить молекулы аэрозоля ОТ (схема I) и фосфолипидов.



Между кристаллической формой амфифильного вещества и его истинным раствором в воде существует ряд структур. Образующиеся полиморфные мезофазы в зависимости от содержания воды могут иметь ламеллярную (слоистую), кубическую или гексагональную упаковку молекул. При уменьшении содержания воды мезофазы сменяют друг друга в обратном порядке. Схематически эта последовательность превращений выглядит так:



В кубической структуре молекулы упакованы в шары (рис. 3.4, B), уложенные в пространстве в кубическую решетку (рис. 3.6). В гексагональной структуре молекулы упакованы в цилиндры (рис. 3.4, D), а сами цилиндры (или стержни) образуют гексагональную решетку (рис. 3.7). Эти мезофазы мы рассмотрим в основном в связи с солями монокарбоновых кислот (например, стеаратом натрия) и некоторыми молекулами, присутствующими в живых системах. Схематическое описание упаковки молекул в лиотропных жидких кристаллах приведено в гл. 3.

Перейдем теперь к рассмотрению различных классов жидких кристаллов, обычно образующихся при смешивании амфифильных веществ с водой.

Б. Структуры, образуемые амфифильными веществами с водой

На рис. 2.1 (Brown, 1977) перечислены различные классы лиотропных жидких кристаллов и указана связь между ними. Опишем вкратце каждый из этих классов. Более детально их структура рассмотрена в гл. 3.

1. «Чистая», или G-фаза (ламеллярная фаза мыльного ядра)

Считается, что эта фаза (Saure, 1977) по своему характеру смектическая и амфифильные молекулы и вода расположены в ней слоями. G-фаза рассматривается в гл. 3 (рис. 3.5 и табл. 3.5).

2. «Средняя», или M₁-фаза

Данная фаза устойчива при большем содержании воды, чем в G-фазе, в случаях, когда обе они образованы одними и теми же компонентами (Saure, 1977). Согласно рентгеноструктурным данным, амфифильные молекулы образуют стержнеподобные кластеры неопределенной длины, уложенные параллельно друг другу в гексагональную решетку. Предполагается, что в каждом стержне молекулы расположены радиально, причем полярные группы торчат наружу. Эта фаза описана в табл. 3.7, а упаковка молекул в ней схематически изображена на рис. 3.7.

3. Вязкая «изотропная», или V₁-фаза

Эта фаза образуется в некоторых системах при концентрациях амфифильного вещества, промежуточных между концентрациями, соответствующими областям устойчивости G- и M₁-фаз. Исследование с помощью обычных оптических методов не дает никакой информации о структуре этой фазы, за исключением того что она изотропна. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что молекулы упакованы в шары, уложенные в гране- или объемно-центрированную кубическую решетку (о деталях структуры см. табл. 3.6 и рис. 3.6).

4. «Обращенные» фазы (V₂ и M₂)

В некоторых системах при концентрации амфифильного вещества большей, чем в фазе G, наблюдается другая вязкая изотропная фаза, V₂. При дальнейшем повышении концентрации она переходит в обращенную среднюю фазу M₂, структурно аналогич-

ную фазе M_1 , но с тем отличием, что полярные головки обращены внутрь и окружают водное ядро; пространство между стержнями заполнено углеводородным растворителем.

5. Изотропная S_{1c} -фаза

В этой фазе концентрация воды выше, чем в фазе M_1 ; такую фазу образует, например, *n*-децилтриметиламмонийхлорид.

В двухкомпонентной системе при фиксированной температуре смена всех описанных выше мезофаз по мере увеличения концентрации амфифильного вещества происходит в следующем порядке:

$$S_{1c} \rightarrow M_1 \rightarrow V_1 \rightarrow G \rightarrow V_2 \rightarrow M_2.$$

Веществ, проходящих все эти мезофазы, не обнаружено. Обычно реализуются комбинации фаз M_1 , V_1 , G и V_2 , M_2 , причем чаще встречаются фазы M_1 , V_1 и G , сменяющие друг друга по мере увеличения концентрации амфифильного вещества в такой последовательности:

$$M_1 \rightarrow V_1 \rightarrow G.$$

Структура лиотропных фаз обсуждается в гл. 3.

ЛИТЕРАТУРА

- Brown G. H.* (1977). Structure and properties of the liquid crystalline state of matter, *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 534.
- Friedel G.* (1922). The mesomorphic state of matter, *Ann. Phys. (Leipzig)* [4], **18**, 273.
- Hosemann R., Lemm K., Wilke W.* (1967). The paracrystal as a model for liquid crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2**, 333.
- Sackmann H., Demus D.* (1966). The polymorphism of liquid crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2**, 81.
- Sackmann H., Demus D.* (1973). The problems of polymorphism in liquid crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **21**, 239.
- Saupe A.* (1977). Textures, deformations, and structural order of liquid crystals, *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 549.

СТРУКТУРА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

I. Введение

В гл. 2 указывалось, что жидкие кристаллы подразделяют на два типа. Термотропные жидкие кристаллы, как ясно из их названия, образуются при нагревании некоторых твердых веществ; лиотропные жидкие кристаллы получают при смешивании двух или более компонентов. Жидким кристаллам обоого типа свойствен полиморфизм, т. е. данное термотропное соединение или лиотропная смесь может существовать в виде нескольких жидкокристаллических структур. Примеры фазовых переходов в термотропных жидких кристаллах приведены на рис. 3.1. Нужно отметить, что известны и более сложные взаимосвязи между фазами. В данной главе рассматриваются как термотропные, так и лиотропные жидкие кристаллы. Когда мы будем обсуждать полиморфизм, мы

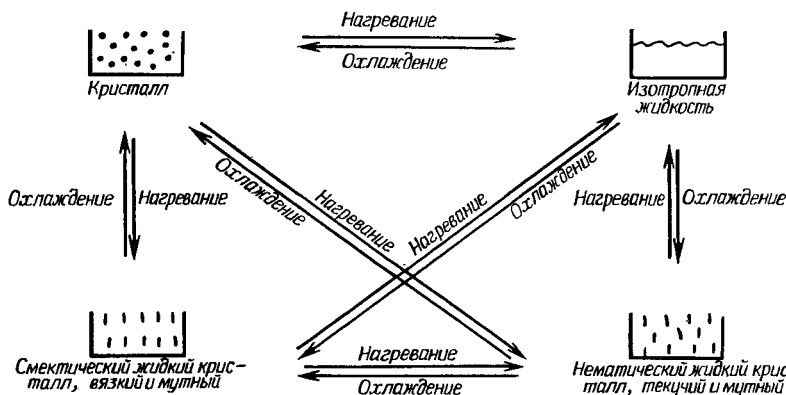


Рис. 3.1. Некоторые фазовые переходы в термотропных жидких кристаллах.

яснее увидим, что существует множество различных жидкокристаллических структур. Превосходное обсуждение жидких кристаллов можно найти в монографиях де Жена (de Gennes, 1974) и Чандрасекара (Chandrasekhar, 1977).

Молекулы многих органических соединений, образующих при нагревании жидкие кристаллы, имеют вытянутую форму. Отношение осей, обычно характерное для таких молекул, составляет $(4-8) : 1$ (предполагается, что молекула имеет форму цилиндра, причем его длина в 4—8 раз больше диаметра). Молекулярные веса указанных соединений обычно лежат в интервале 200—500. Нужно помнить, что молекулы, способные образовывать жидкие кристаллы, бывают разной формы — вытянутые, в форме дисков, полициклические (такие, как в каменноугольной смоле).

В лиотропных жидких кристаллах обязательно присутствует «растворитель». Примером такой системы может служить смесь воды и амфифильного вещества. Каждая из молекул амфифильного вещества содержит две группы с совершенно разными свойствами. Гидрофильная ее часть растворима в воде и нерастворима в органических растворителях, липофильная же часть, напротив, нерастворима в воде, но растворима в органических растворителях. В зависимости от относительного вклада каждой из этих частей амфифильные соединения могут занимать различное положение во всем спектре от сильно гидрофильных до сильно гидрофобных веществ. Жидкие кристаллы легче образуются теми амфифильными молекулами, у которых гидрофильные и липофильные свойства соответствующих частей резко выражены и влияние их уравновешено.

Хотя молекулы, образующие лиотропные системы, крупнее молекул термотропных жидкокристаллических веществ, отношение их осей редко превышает 15. Лиотропные жидкие кристаллы образуют дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК), некоторые вирусы (например, вирус табачной мозаики) и многие синтетические полипептиды при смешивании их с соответствующим вторым компонентом (обычно с водой) в определенном соотношении. Некоторые из этих систем чувствительны к температуре и разлагаются при нагревании. Многие системы указанного типа обнаруживают полиморфизм и меняют форму с изменением концентрации и/или температуры. Взаимодействие молекул растворенного вещества друг с другом часто приводит к появлению дальнего порядка. В некоторых лиотропных системах существенно взаимодействие растворенного вещества с растворителем. Например, в системах амфифильное вещество — вода последняя является неотъемлемой частью структуры.

Лиотропные мезоморфные системы обычно так же чувствительны к изменениям температуры, как и термотропные.

II. Молекулярная структура и полиморфизм термотропных жидких кристаллов

Термотропные жидкие кристаллы подразделяют на нематики и смектики, которые в свою очередь можно подразделить и дальше. Ниже мы обсудим структуру жидких кристаллов каждого класса и рассмотрим полиморфизм, обусловленный изменением температуры.

А. Структура нематиков

Двумерная картина расположения молекул в обычном нематическом жидком кристалле представлена схематически на рис. 3.2. Для такого кристалла характерны две особенности: 1) наличие дальнего ориентационного порядка (т. е. строгая параллельность длинных осей молекул); 2) отсутствие дальней корреляции между положением центров масс молекул — нематик является жидкостью.

Направление главной оси n (директора) кристалла в пространстве произвольно. Единственное структурное ограничение в обычном нематическом жидком кристалле — это параллельное или почти параллельное расположение длинных осей молекул. Молекулы могут двигаться во всех трех направлениях и вращаться вокруг одной оси (рис. 3.2, А).

Толстые пленки нематических жидких кристаллов мутны.

В пленках толще 0,1 мм, помещенных между скрещенными николями, видны питевидные дисклинации. В более тонких пленках можно получить шпирен-текстуру с точечными особенностями (сингулярностями) (рис. 4.4). Эти особенности соответствуют пиям, расположенным перпендикулярно пленке и характеризующимся определенным числом темных полос, выявляемых при наблюдении между скрещенными николями. Обычно обнаруживают точки с двумя или четырьмя полосами. При одновременном вращении николей полосы вращаются либо в том же, либо в противоположном направлениях; в соответствии с этим различают положительные и отрицательные точки.

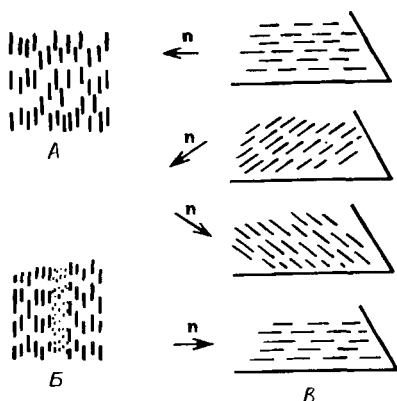


Рис. 3.2. Двумерная картина упаковки молекул в обычном (А) и закрученном (Б) нематическом жидком кристалле В. Трехмерная картина упаковки молекул в холестерическом жидком кристалле. Директор холестерика n описывает спираль.

Ориентировать молекулы в пленках жидкого нематика можно, воздействуя на них специально обработанными поверхностями. Если поверхность натирать в одном направлении, молекулы расположатся своими длинными осями вдоль этого направления. При другом способе обработки — с помощью некоторых поверхностно-активных веществ — длинные оси молекул могут ориентироваться либо перпендикулярно, либо параллельно поверхности. Если длинные оси ориентированы в основном перпендикулярно, то образуется псевдоизотропная текстура. При наблюдении между скрещенными николями она кажется темной. Если коснуться покровного стекла, возникают вспышки света; это указывает на нарушение перпендикулярной ориентации.

В термотропных жидких кристаллах нематическая мезофаза — самая высокотемпературная. При нагревании она переходит в изотропную жидкость. Этот переход — первого рода; энтальпия перехода составляет $0,1\text{--}1,0$ ккал·моль⁻¹. Энергия, необходимая для деформации жидкого кристалла, настолько мала, что даже слабые возмущения, вызываемые частицами пыли или неоднородностями поверхности стекла, на котором покоится жидкий кристалл, могут существенно исказить структуру.

Нематические жидкие кристаллы обладают осью симметрии бесконечного порядка и поэтому являются одноосными. Молекулы в нематическом жидком кристалле ориентированы (вдоль выделенного направления) неполностью; степень ориентации можно количественно описать с помощью одного параметра порядка, S ,

$$S = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

где θ — угол между длинной осью молекулы и осью симметрии нематика. Экспериментальные значения параметра S лежат в интервале от 0,4 (вблизи точки перехода нематика в изотропную жидкость) до 0,8 (вблизи точки кристаллизации нематика, если не образуется смектическая фаза).

Б. Структура холестериков

Данную структуру (которую иначе называют закрученной нематической структурой) наблюдали впервые на эфирах холестерина (см. Brown, 1976). Если молекулы вещества оптически активны, мезофаза является холестерическим жидким кристаллом. Однако если имеется рацемическая смесь правой и левой форм, то мезофаза представляет собой обычный нематический жидкий кристалл. Любой такой кристалл можно превратить в холестерический, добавив к нему оптически активное вещество.

Недавно были обнаружены оптически активные нестероидные молекулы (табл. 2.1), образующие холестерическую структуру.

Чтобы отличать структуры, образуемые этими соединениями, от структур, образуемых эфирами холестерина, будем называть их хиральными нематическими жидкими кристаллами.

На рис. 3.2, *Б* представлена двумерная картина упаковки молекул в холестерической структуре; трехмерная равновесная структура изображена на рис. 3.2, *В*. Сопоставление рис. 1.1, *Б*, 3.2, *Б* и 3.2, *В* показывает, что от нематической структуры можно перейти к холестерической, механически закручивая нематический кристалл. Рис. 3.2, *В* иллюстрирует тот факт, что холестерическая структура — это обычная нематическая упаковка с наложенным на нее кручением.

Отсутствие дальнего трансляционного порядка обуславливает текучесть холестерика. Локально структуры нематика и холестерика очень похожи, однако на больших расстояниях ориентация директора $\mathbf{n}$ в холестерике оказывается винтовой (рис. 3.2, *В*). Когда шаг винта совпадает с длиной волны падающего света, возникает сильное брэгговское отражение; если при этом длина волны лежит в видимой области, холестерический жидкий кристалл кажется ярко окрашенным. Шаг винтовой молекулярной упаковки в таком закрученном жидком кристалле чувствителен к температуре. Если этот шаг бесконечен, кристалл является обычным нематиком, если он равен нулю, система обладает цилиндрической симметрией.

Когда шаг спирали много больше длины волны падающего света, можно считать, что волна, падающая на пленку нормально (вдоль оси холестерика), разлагается на две линейно-поляризованные составляющие (с поляризацией вдоль директора и перпендикулярно ему). При уменьшении шага удобнее считать, что падающий свет разлагается на составляющие, поляризованные по кругу, и вещество обнаруживает оптическую активность, сильно возрастающую при приближении шага к $\lambda/\sqrt{\epsilon_1}$, где λ — длина волны падающего света, а ϵ_1 — одно из главных значений тензора диэлектрических восприимчивостей незакрученного вещества¹. В интервале $\rho\sqrt{\epsilon_2} \leq \lambda \leq \rho\sqrt{\epsilon_1}$ (где ρ — шаг спирали, ϵ_1 и ϵ_2 — главные значения тензора диэлектрических восприимчивостей незакрученного вещества) наблюдается селективное отражение: одна из поляризованных по кругу волн отражается, а другая проходит через образец. Селективное отражение приводит к появлению цвета у холестерического образца, что обусловлено периодичностью молекулярной упаковки холестерика. В видимой области отражение происходит в соответствии с законом Брэгга. При нормальном падении наблюдаются отражения только первого порядка,

¹ См. П. де Жеп. Физика жидких кристаллов (разд. 6.1). Пер. с англ. — М.: Мир, 1977. — *Прим. перев.*

когда же световой пучок падает на кристалл под углом, можно экспериментально наблюдать отражения более высоких порядков.

При освещении монохроматическим светом наиболее чувствительных холестериков заметное глазом изменение интенсивности отраженного света происходит при изменении температуры всего на $0,001^{\circ}\text{C}$. Для приложений, в которых не требуется столь высокая чувствительность, можно использовать естественный свет — видимые изменения происходят при изменении температуры на $0,01^{\circ}\text{C}$.

Холестерический жидкий кристалл ведет себя при освещении его видимым светом как дифракционная решетка. В этом отношении его можно уподобить обычному кристаллу (например, кристаллу NaCl), на котором происходит дифракция рентгеновых лучей.

В. Структура смектиков

Термин «смектик» в том смысле, в котором он используется в настоящее время, не относится к каким-то определенным веществам, а охватывает все термотропные жидкие кристаллы, не являющиеся обычными нематиками или холестериками. В литературе описаны семь смектических структур; их обычно называют смектиками А, В... Г. Была обнаружена еще одна смектическая структура — смектик Н. Некоторые считают, что в действительности структура смектика Н есть просто наклоненная структура смектика В; этой точки зрения мы и будем придерживаться.

В большинстве смектических структур молекулы расположены слоями; в зависимости от молекулярного порядка внутри слоев различают смектики со структурированными и неструктурированными слоями.

Смектический слой имеет толщину порядка одной или двух длин отдельной молекулы. Притяжение между слоями слабее межмолекулярных сил в самих слоях, поэтому последние довольно легко скользят друг по другу.

Смектические жидкие кристаллы текучи и одновременно анизотропны, так как молекулы в них легко перемещаются друг относительно друга, но остаются параллельными. Несмотря на свою текучесть, смектики гораздо более вязки, чем нематики.

Структурированные смектические жидкие кристаллы обладают дальним порядком в расположении молекул в слоях и имеют регулярную двумерную решетку. Самый распространенный из структурированных жидких смектиков — смектик В. Он бывает двух типов — с симметрией $D_{\infty h}$ и C_{2v} . Для кристаллов первого типа характерна гексагональная упаковка, оси молекул перпенди-

кулярны слоям, структура оптически одноосна. Во второй структуре оси молекул наклонены относительно плоскости слоев; структура обладает более низкой симметрией и является двуосной. Текстура структурированных смектиков — это модификации веерной и шпирен-текстур и мозаичной текстуры (см. рис. 4.7). В мозаичной текстуре имеются оптически однородные двулучепреломляющие области.

В неструктурированных смектических жидких кристаллах молекулы упакованы в слои и их центры расположены беспорядочно (как в жидкости). Один из наиболее распространенных неструктурированных смектических жидких кристаллов — это оптически одноосный смектик А, обладающий симметрией $D_{\infty h}$. В структуре смектика А молекулы расположены в мономолекулярных слоях так, что их длинные оси перпендикулярны плоскости слоев (рис. 1.1, В). Типичная текстура для симметрии $D_{\infty h}$ — конфокальная; ее модификация — веерная текстура (рис. 4.5). Неструктурированные смектические жидкие кристаллы второго типа обладают симметрией C_{2v} и являются оптически двуосными. Наиболее распространенный смектический жидкий кристалл этого типа — смектик С, имеющий мономолекулярные слои. Молекулы в слоях расположены наклонно (рис. 1.1, Г). Для кристаллов с симметрией C_{2v} характерны текстуры того же типа, что и для кристаллов с симметрией $D_{\infty h}$, однако часто они оказываются более сложными. Типичные текстуры кристаллов с симметрией C_{2v} — это искаженные конфокальные и веерные текстуры.

Рассмотрим некоторые особенности структуры жидкокристаллического смектика А (S_A), смектика В (S_B) и смектика С (S_C).

1. Структура смектика А

Молекулы в жидкокристаллическом смектике А упакованы в слой, а их центры расположены в этих слоях беспорядочно. Расстояния между центрами тяжести соседних слоев одинаковы, поэтому на рентгенограмме видно четкое кольцо, характерное для упаковки такого типа. Толщина слоев практически равна длине молекулы. Второе кольцо на рентгенограмме соответствует брэгговскому углу около 10° ; оно сильно размыто, что указывает на беспорядочность упаковки молекул в слое (рис. 3.3).

Непосредственно под рентгенограммами на рис. 3.3 приведены денситограммы для смектиков А, В и Е. В случае смектика Е наблюдается большее число дифракционных колец, что указывает на близость его структуры к кристаллической. Структура смектика В будет рассмотрена чуть позже.

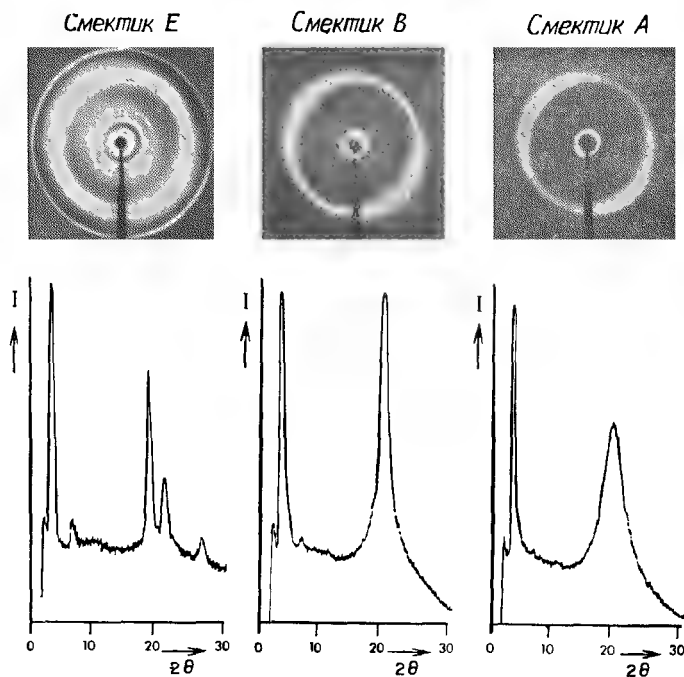


Рис. 3.3. Рентгенограммы и их денситограммы для смектиков S_E , S_B и S_A : масштаб фотографий одинаков. (de Vries, 1975.)

2. Структура смектика С

Результаты рентгеноструктурных и микроскопических исследований подтверждают предположение о том, что в смектике С оси молекул наклонены к плоскости слоя под одинаковым углом. Расстояние между слоями, как следует из рентгенограмм, значительно меньше длины молекулы; этот факт, а также то, что смектик С оптически двуосный, подтверждает представление о наклонном расположении молекул в слое. Угол наклона, вообще говоря, меняется с температурой, однако это характерно не для всех смектиков С.

3. Структура смектика В

В смектике В молекулы уложены в виде правильно расположенных слоев, а внутри слоев в свою очередь упорядочены. Как и следовало ожидать, на рентгенограмме смектика В видны два четких кольца (рис. 3.3). Смектик В обладает характерной для

жидких кристаллов текучестью, и его механические свойства совершенно иные, чем можно было бы ожидать для вещества, упорядоченного во всех трех измерениях.

Смектики В обладают симметрией двух разных типов — $D_{\infty h}$ и C_{2v} . Для первых характерна гексагональная упаковка, оси молекул перпендикулярны слоям, а структуры оптически одноосны. У смектиков В второго типа молекулы в слоях наклонены; обладая более низкой симметрией, эти смектики являются двуосными.

Г. Общие замечания о полиморфизме термотропных жидких кристаллов

Многие термотропные жидкие кристаллы при нагревании проходят через несколько мезофаз — от твердого состояния до изотропной жидкости. Такие жидкие кристаллы называют полиморфными. Большое количество данных, касающихся термотропного полиморфизма, приведено в работах Закмана и Демуса (Sackmann, Demus, 1966, 1973).

Существуют две схемы классификации полиморфных разновидностей смектических жидких кристаллов. Более ранняя принадлежит Закману и Демусу и просто использует алфавит, буквы которого указывают порядок, в котором были обнаружены смектические структуры; в рамках этой схемы смектические структуры обозначают S_A , S_B , ..., S_G . Де Ври (de Vries, 1973) попытался классифицировать полиморфные разновидности, исходя из их структуры, установленной рентгеноструктурным методом. В 1979 г. (de Vries, 1979) он предложил новую классификацию, основанную на симметрии и упорядоченности.

Порядок, в котором при нагревании появляются различные мезофазы, легко запомнить исходя из того, что при повышении температуры постепенно уменьшается степень молекулярной упорядоченности. Мы знаем, что смектик В более упорядочен, чем смектик С, смектик С упорядоченнее смектика А, а смектик А более упорядочен, чем нематик. Поэтому устойчивые мезофазы в тетраморфном жидком кристалле сменяют друг друга в следующем порядке:

Твердое тело → Смектик В → Смектик С → Смектик А → Нематик →
→ Изотропная жидкость

Для веществ, у которых имеются не все перечисленные нематические и/или смектические структуры, последовательность остается той же (нужно только пропустить отсутствующие структуры). Например, для триморфной системы, включающей смектик А,

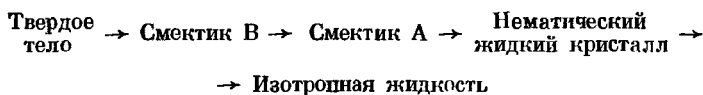
Таблица 3.1
ПОЛИМОРФИЗМ ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Класс	Оптические свойства	Текстуры	Структура	Примеры
I. Нематики				
Обычный нематик	Одноосный положительный	Шлирен; мраморная с вмятиями; псевдоизотропная; однородная	Длинные оси молекул параллельны	<i>n</i> -Азоксизанизол; <i>n</i> -метоксибензилиден; <i>n</i> - <i>n</i> -бутиланилин
Холестерик	Одноосный отрицательный или изотропный оптически активный	Конфокальная со ступеньками Гранжака; однородная; изотропная	Нематическая упаковка в плоскостях; наложено кручение в направлении, перпендикулярном длинным осям молекул	Холестерилнонаноат
II. Структурированные смектики				
Смектик В	Одноосный или двuosный положительный	Мозаичная; капли со ступеньками; псевдоизотропная; однородная; шлирен	Слоистая структура; оси молекул перпендикулярны слоям или наклонены; гексагональная структура в слое	Этилэтоксисбензилиден-аминоциннамат; терефтал- <i>бис</i> -бутиланилин
Смектик Е	Одноосный положительный	Мозаичная; псевдоизотропная	Слоистая структура; оси молекул перпендикулярны слоям; упорядоченное расположение в слоях	ди- <i>n</i> -Пропилтрифенилди-карбоксилат
Смектик С	Одноосный положительный	Мозаичная	Слоистая структура с упорядоченным расположением в слоях	2-(4- <i>n</i> -пентилфенил)-5-(4- <i>n</i> -пентилоксибензил)пиримидин

III. Неструктурированные смектики

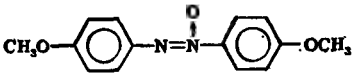
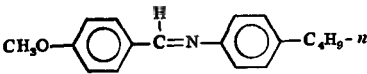
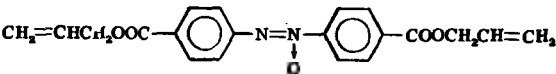
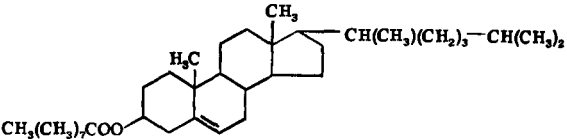
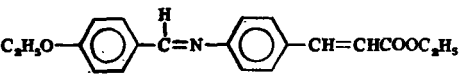
Смектик А	Одноосный положительный	Конфокальная (веерная или полигональная); капли со ступеньками; однородная; псевдоизотропная	Слоистая структура; оси молекул перпендикулярны слоям; случайное расположение в слоях	Диэтилазоксibenзоат
Смектик С	Двуосный положительный	Искаженная конфокальная; шпирен; однородная	Слоистая структура; оси молекул наклонены относительно слоев; случайное расположение в слоях	Додецилоксиазоксибензол
Смектик D	Изотропный	Изотропная, мозаичная	Кубическая структура	4'-октадецилокси-3'-нитрофенил-4-карбоновая кислота
Смектик F	Одноосный положительный	Шпирен; искаженная конфокальная с концентрическими осями	Слоистая структура	2-(4-н-пентилфенил)-5-(4-н-пентилоксифенил)пиримидин

смектик В и нематик, последовательность устойчивых фаз такова:

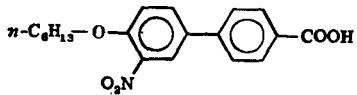
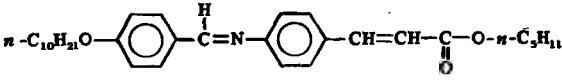
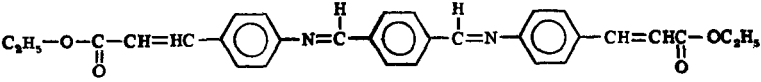


В этой схеме обычная нематическая структура может быть заменена холестерической.

Таблица 3.2
ТИПИЧНЫЕ ПРИМЕРЫ ПОЛИМОРФНЫХ ФОРМ
ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Полиморф- ная форма ¹	Пример
N	 <i>n</i>-Азоксанизол
N	 4-метоксибензилиден-4'-н-бугиланили
A	 Диаллилазоксипензол-4,4'-дикарбоксилат
Ch, A	 Холестерилнонаноат
A, B	 Этил-4-этоксипензилиден-4'-аминоциннамат

Продолжение таблицы 3.2

Полиморф- ная форма ¹	Пример
N, A, C.	 4'-н-гексилокси-3'-нитробифенил- 4-карбоновая кислота
A, C, B	 н-Амил-4-н-децилоксибензилиден-4'-аминоциннамат
N, A, C, B	 Диэтилтерефталилиден-бис-(4-аминоциннамат)

¹ Обозначения: N — нематик, Ch — холестерик, A — смектик A, B — смектик B, C — смектик C.

В табл. 3.1 сведены данные о свойствах и структурных характеристиках термотропных жидких кристаллов различных типов. В табл. 3.2 представлены некоторые типичные примеры полиморфных форм термотропных жидких кристаллов.

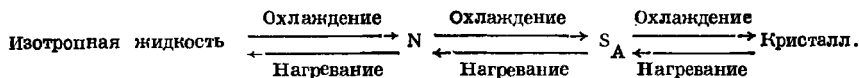
Чтобы обсуждать далее вопросы полиморфизма, обратимся к табл. 3.3. В левом ее столбце приведена степень полиморфизма, в среднем записаны символы, означающие моно-, ди-, три- и тетраморфизм, в правом указаны типы фаз. Символ M_1 означает, что вещество 1 имеет лишь одну жидкокристаллическую фазу, например нематическую; символ T_{EE} означает, что вещество 1 имеет четыре мезофазы, а именно N, S_A , S_C и S_B . Перечень веществ в табл. 3.3 не является исчерпывающим, он приводится лишь как иллюстрация.

Таблица 3.3

СТЕПЕНЬ ПОЛИМОРФИЗМА ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Степень полиморфизма ¹	Символ	Типы фаз	Степень полиморфизма ¹	Символ	Типы фаз
Мономорфизм (M)	M ₁ M ₂ M ₃ M ₄	N Ch A C	Триморфизм (T)	T ₁ T ₂ T ₃ T ₄ T ₅ T ₆ T ₇ T ₈	N A B N A C Ch A C N C B A B E A C B A D C A C G
Диморфизм (D)	D ₁ D ₂ D ₃ D ₄ D ₅ D ₆ D ₇ D ₈ D ₉ D ₁₀	N A Ch A N B N C Ch C A B A C A E C B D C	Тетраморфизм (Te)	Te ₁ Te ₂	N A C B A C F G

¹ Символы M, D, T и Te означают степень полиморфизма. M означает мономорфизм, D означает, что соединение D_i обладает диморфизмом и т. д. N — нематическая структура; Ch — холестерическая структура; A, B, C, D, E, F и G — смектические структуры. Нагревание идет справа налево. Например, картина превращения соединения D₁ при нагревании следующая:



III. Лиотропные жидкие кристаллы

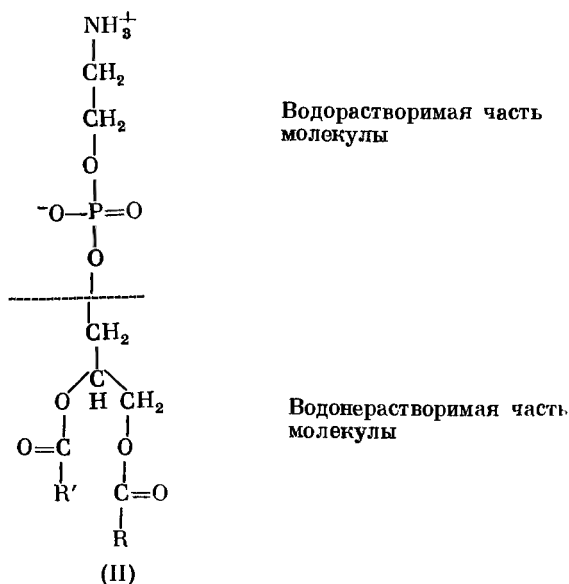
Лиотропным жидким кристаллом называют термически устойчивую систему, образующуюся при проникновении растворителя в межмолекулярное пространство некоторой кристаллической решетки. Таким образом, в лиотропных жидких кристаллах обязательно присутствует растворитель. Многие исследования лиотропных жидких кристаллов проведены на липидных системах, содержащих воду.

А. Расположение молекул

Лиотропные системы образуются при смешивании двух или более компонентов. Имеется множество возможных комбинаций различных веществ, способных образовывать лиотропные жидкокристаллические системы. Наиболее распространенные лиотропные жидкокристаллические системы представляют собой водные

растворы амфифильных веществ. Примерами таких систем могут служить растворы солей жирных кислот в воде, а также водные растворы фосфолипидов. Общая формула фосфолипидов и растворимость в воде разных частей фосфолипидной молекулы показаны на схеме II. Цепи R и R' содержат обычно от 14 до 18 атомов углерода. У амфифильных молекул (к полярной головке которых присоединены два гидрофобных хвоста) органические хвосты расположены бок-о-бок, образуя структуру типа «скрученной нити». Если же органические хвосты расположены под острым углом друг к другу, молекула имеет вид колышка.

Амфифильные молекулы располагаются так, чтобы обеспечить минимум свободной энергии, и агрегаты молекул при высокой и низкой влажности существенно не различаются (Friberg, 1976).



В природе обнаружено несколько геометрических форм расположения амфифильных молекул. При добавлении воды к кристаллу, состоящему из амфифильных молекул (табл. 3.4), кристаллическая упаковка разрушается с образованием ламеллярной (слоистой) структуры. При дальнейшем добавлении воды может возникнуть кубическая структура, а затем гексагональная упаковка, далее мицеллярная структура и, наконец, истинный раствор. Общее описание этих структур и их свойств приведено в гл. 4.

На рис. 3.4 схематически изображен ряд лиотропных жидкокристаллических структур. На рис. 3.4, А показана простая монослойная упаковка; здесь и далее светлые кружки — полярные

Таблица 3.4

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЛИОТРОПНЫХ СИСТЕМ, СОСТОЯЩИХ ИЗ АМФИФИЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА И ВОДЫ

Предполагаемая структурная организация						
Примерное содержание воды ¹ , %	0	5—22—50	23—40	34—80	30—99,9	>99,9
Физическое состояние	Кристаллическое	Жидкокристаллическое, ламеллярное	Жидкокристаллическое, гранецентрированное кубическое	Жидкокристаллическое, гексагональное компактное	Раствор мицелл	Раствор
Общие свойства системы	Непрозрачная твердая	Прозрачная, текучая, умеренно вязкая	Прозрачная, ломкая, очень вязкая	Прозрачная, вязкая	Прозрачная, текучая	Прозрачная, текучая
Свобода молекулярного движения	Отсутствует	В двух направлениях	Вероятно, отсутствует	В одном направлении	Неограниченная	Неограниченная
Свойства, обнаруживаемые под микроскопом (скрещенные николи)	Двулучепреломление	Текстура, характерная для ламеллярной фазы «мыльного ядра»	Изотропная с угловатыми пузырьками	Текстура, характерная для фазы «мыльного ядра»	Изотропная с круглыми пузырьками	Изотропная
Данные рентгеноструктурного анализа	Кольцо, 3—6 Å	Диффузное гало, около 4,5 Å	Диффузное гало, около 4,5 Å	Диффузное гало, около 4,5 Å		
Структурная упорядоченность	Трехмерная	Одномерная	Трехмерная	Двумерная	Отсутствует	Отсутствует

¹ Вариации содержания воды означают, что для различных амфифилов требуется разное ее количество. Для мыл ламеллярная структура обычно наблюдается при содержании воды от 5 до 22%, у некоторых липофилов может быть до 50% воды. Кубическая структура обычно наблюдается при концентрации воды между 23 и 40%.

головки молекул, а «хвосты» — их органические части. На рис. 3.4, *Б* изображена частица сферической формы, на рис. 3.4, *В* — ламеллярная (бислойная) упаковка, а на рис. 3.4, *Г* — сечение ламеллярной фазы — липосомы, обработанной ультразвуком. На рис. 3.4, *Д* и 3.4, *Е* представлены схемы упаковки молекул в цилиндрах в регулярной и обращенной гексагональной фазе. На рис. 3.4, *Ж* изображено поперечное сечение цилиндра, образованного двуслойной комбинацией регулярной и обращенной молекулярной упаковки.

Отметим, что не каждое амфифильное вещество образует с водой все структуры, перечисленные в гл. 2, разд. IV, Б. Следует помнить, что вода есть неотъемлемая часть этих структур и что

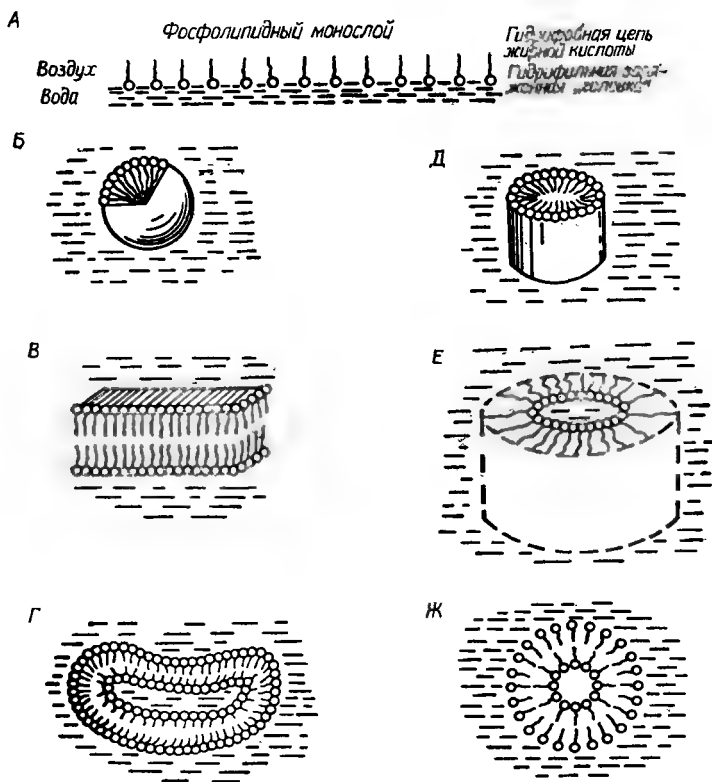


Рис. 3.4. Схематическое изображение лиотропного мезоморфизма амфифильных липидов. А. Монослой на границе раздела воздух — вода. Б. Сферическая частица. В. Ламеллярная фаза в воде. Г. Ламеллярная фаза: сечение липосомы, обработанной ультразвуком. Д. Гексагональная фаза I (масло в воде). Е. Гексагональная фаза II (вода в масле). Ж. Поперечное сечение цилиндра с бислойной упаковкой.

все такие системы чувствительны к температуре, изменение которой может сместить равновесие между структурами.

Б. Структура лиотропных жидких кристаллов

1. Ламеллярная структура

Чаще всего лиотропные жидкие кристаллы имеют ламеллярную структуру. В производстве детергентов такая структура известна как ламеллярная фаза «мыльного ядра»; она соответствует структуре смектика А в термотропных жидких кристаллах. В ламеллярной структуре молекулы упакованы в виде бислоев так,

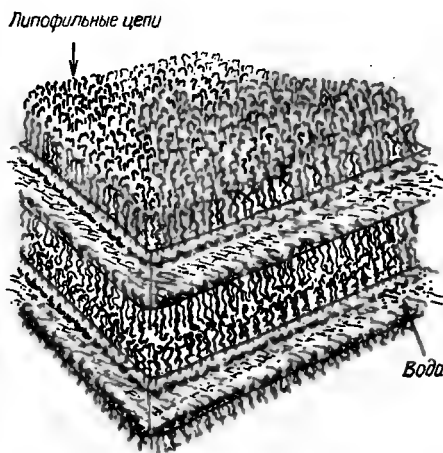


Рис. 3.5. Схематическое изображение ламеллярной упаковки амфифильных молекул в воде. (По работе Rosevear, 1968, с изменениями.)

что водонерастворимые хвосты растворены друг в друге, а ионные части молекул — в воде. Бислои взаимно параллельны и разделены водными слоями (рис. 3.5), т. е. ионные головки фиксированы в водной фазе. Этот элемент структуры и упорядоченность, обусловленная указанным выше расположением хвостов молекул, стабилизируют систему. Свойства ламеллярной структуры описаны в табл. 3.5.

Таблица 3.5

**ЛАМЕЛЛЯРНАЯ УПАКОВКА
ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ¹**

Название	Оптические свойства	Основная структура	Описание предполагаемой структуры
Чистая фаза (жидкое мыло); ламеллярная	Анизотропная	Ламеллярная бислойная	Амфифильные молекулы образуют бислой; полярные группы обращены к поверхностям раздела со слоями воды
Однослойная чистая фаза	Анизотропная	Ламеллярная однослойная	Амфифильные молекулы образуют монослой; полярные группы ориентированы к противоположным поверхностям раздела со слоями воды
Ламеллярная фаза мыльного клея (mucous woven phase)	Слегка анизотропная	Ламеллярная бислойная	Амфифильные молекулы образуют бислой; полярные группы обращены к поверхностям раздела со слоями воды

¹ Брагговские расстояния относятся как 1:1/2:1/3. Одномерная периодичность. Слоистая структура.

Ламеллярная фаза бывает оптически положительной или отрицательной одноосной, причем знак может изменяться при изменении температуры. Обычно у этой фазы наблюдается конформальная текстура или ее разновидность — веерная текстура. Оптическая ось параллельна длинной оси молекул в слоях. На псевдоизотропной текстуре, кажущейся темной между скрещенными николями, часто видны яркие двулучепреломляющие полосы (маслянистые бороздки).

Структуру ламеллярной фазы можно установить методом рентгеноструктурного анализа. Толщина слоя обычно меньше удвоенной длины молекулы и уменьшается с ростом температуры и с увеличением концентрации воды. Возможно, это обусловлено изгибанием углеводородных цепей и/или тем, что молекулы в слоях располагаются наклонно. При увеличении концентрации воды ламеллярная структура может перейти в кубическую.

2. Кубическая структура

Кубическая структура оптически изотропна. Она образована амфифильными молекулами, упакованными в сферы, которые в воде образуют кубическую структуру. Обычно при кубической упаковке ионные головки молекул лежат на поверхности сферы,



Рис. 3.6. Схематическое изображение кубической упаковки сфер, образовавшихся при взаимодействии амфифильных молекул с водой. (По работе Rosevear, 1968, с изменениями.)

а их органические (водонерастворимые) части обращены к центру. В этой структуре с низкой энергией органические части молекул растворены друг в друге, ионные же части на поверхности сфер взаимодействуют с водой и обуславливают кубическую упаковку. Как отмечалось, такую систему считают жидким кристаллом. Схематически она представлена на рис. 3.6, а ее характеристики приведены в табл. 3.6. В обращенной кубической структуре ионные части молекул обращены к центру сферы, а органические «хвосты» — наружу. Внутри сферы может быть вода.

Таблица 3.6

КУБИЧЕСКАЯ УПАКОВКА ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ¹

Название	Оптические свойства	Основная структура	Описание предлагаемой структуры
Оптически изотропная мезофаза, нормальная вязкая изотропная фаза	Изотропная	Объемно-центрированная или гранецентрированная решетка	Упаковка сфер
Оптически изотропная мезофаза, обращенная вязкая	Изотропная	Объемно-центрированная решетка	Упаковка сфер

Фазы обладают трехмерной периодичностью. Структура имеет кубическую симметрию.

3. Гексагональная структура

При добавлении воды кубическая структура может перейти в гексагональную. В этой регулярной структуре органические части молекулы обращены к центру цилиндра, а ионные головки расположены на его периферии. Молекулы, упакованные в цилиндры, взаимодействуя с водой, образуют гексагональную струк-

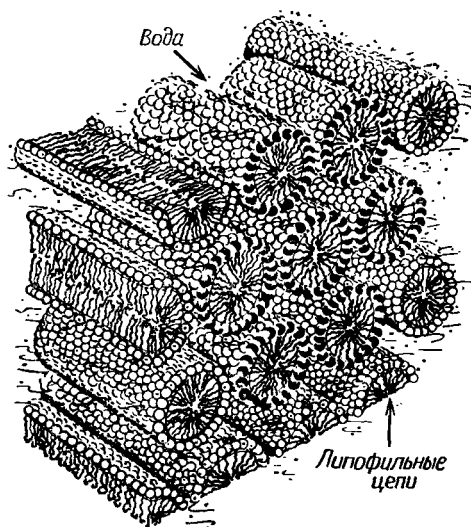


Рис. 3.7. Схематическое изображение упаковки частиц, имеющих форму цилиндров. Схема иллюстрирует гексагональную упаковку амфифильных молекул в воде. (По работе Reseyear, 1968, с изменениями).

туру; длинные оси цилиндров параллельны. Схематическое изображение гексагональной структуры приведено на рис. 3.7, а ее свойства описаны в табл. 3.7. Инвертированный вариант этой

Таблица 3.7

**ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ УПАКОВКА ЛИОТРОПНЫХ
ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ¹**

Название	Оптические свойства	Основная структура	Описание предполагаемой структуры
Средняя фаза	Анизотропная	Двумерная гексагональная	Длинные параллельные стержни, образующие гексагональную решетку Амфифильные молекулы в стержнях ориентированы в основном радиально
Гексагональная сложная фаза, нормальная	Анизотропная	Двумерная гексагональная	Параллельные стержни неопределенной длины, образующие гексагональную решетку

¹ Брэгговские расстояния относятся как $1:1/\sqrt{3}:1/\sqrt{4}:1/\sqrt{7}$. Двумерная периодичность. Молекулы упакованы в стержни.

структуры (см. рис. 3.4, *Е*, *Ж*) можно представить, направив ионные головки к центру цилиндра, заполненному водой, а органические части молекул — к наружной поверхности цилиндра.

4. Мицеллярные структуры

Мицеллы — это крупные агрегаты в растворах, имеющие разную форму. Их термодинамическая стабильность обусловлена межмолекулярным взаимодействием. Мицеллярные растворы не относят к жидким кристаллам. Чаще всего встречаются мицеллы в форме сферы или цилиндра. На поверхности сферы расположены ионизированные гидрофильные группы, обращенные в воду (рис. 3.6). Полярные группы инвертированных мицелл (образующихся в углеводородных растворителях) обращены к центру сферы. Такие инвертированные мицеллы могут захватывать воду, растворяющую полярные группы. Молекулярная цилиндрическая упаковка может быть регулярной (углеводородные части молекул обращены к оси цилиндра, ионные части лежат на его по-

верхности) или инвертированной (полярные группы направлены внутрь цилиндра). Разница в размерах молекулярных кластеров позволяет четко различать жидкокристаллическую и мицеллярную структуры. Мицеллярная структура изотропна, а жидкокристаллическая анизотропна (за исключением смектика D).

Переход от мицеллярной структуры к истинному раствору происходит постепенно, он не так резок и не столь ясно выражен, как другие переходы между лиотропными фазами.

5. Фаза геля

При понижении температуры некоторых водно-липидных систем обычные мезофазы переходят в прозрачную фазу — гель. По своей структуре гель занимает промежуточное положение между жидким кристаллом с его полужидкими агрегатами неупорядоченных углеводородных цепей и истинным кристаллом с полностью упорядоченными цепями. При дальнейшем охлаждении гель превращается в кристалл. Гели — термодинамически устойчивые фазы с весьма специфическими структурными свойствами. Эти свойства делают их с биологической точки зрения столь же интересными, как и ламеллярные структуры. Сульфат и монофосфат холестерина образуют в воде как жидкие кристаллы, так и гели.

IV. Замечания

Сделаем несколько замечаний о роли жидких кристаллов в биохимических реакциях. Жидкий кристалл может выступать в роли субстрата, на котором протекает та или иная химическая реакция. Например, в самоупорядочивающейся нематической структуре длинные оси молекул в основном параллельны и, выстраиваясь, они образуют «слой», на поверхности которого и могут протекать различные процессы — как простые органические реакции (например, изомеризация), так и сложные биохимические процессы (скажем, ферментативное окисление, восстановление и дегидрогенирование).

Как отмечалось выше, жидкие кристаллы обладают одномерной (нематики) или двумерной (смектики) упорядоченностью. Эти структуры очень чувствительны к изменению энергии. На рис. 3.8 схематически изображены волны структурных искажений в нематических и смектических жидких кристаллах. Волновым процессом поперечного изгиба, включающим разворот молекул друг относительно друга, можно объяснить перенос ионов и мо-

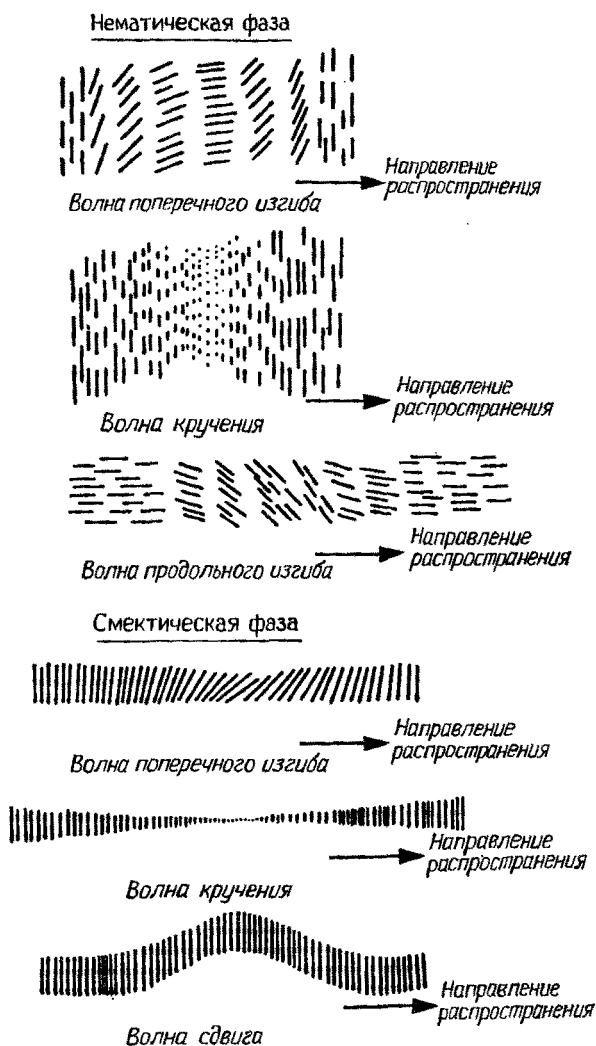


Рис. 3.8. Схематическое изображение волн кручения, продольного и поперечного изгибов.

лекул в жидкокристаллической структуре. Введение химических добавок в жидкий кристалл может изменить шаг спирали и, следовательно, его оптические свойства. Структуры, включающие изгиб, можно привлечь для объяснения механизма искривления клеточных мембран.

ЛИТЕРАТУРА

- Brown G. H.*, ed. (1976). *Advances in Liquid Crystals*, Vol. 2, Academic Press, New York.
- Chandrasekhar S.* (1977). *Liquid Crystals*, Cambridge Univ. Press, London and New York. [Имеется перевод: Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. — М.: Мир, 1980.]
- de Gennes P. G.* (1974). *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford Univ. Press. (Clarendon), London and New York. [Имеется перевод: де Жен П. Физика жидких кристаллов. — М.: Мир, 1977.]
- de Vries A.* (1973). A new classification system for thermotropic smectic phases *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 24, 337.
- de Vries A.* (1975). X-Ray studies of liquid crystals: V. Classification of thermotropic liquid crystals and discussion of intermolecular distances, *Pramana Suppl.*, 1, 93.
- de Vries A.* (1979). Two classification systems for smectic phases based on symmetry and order, *J. Chem. Phys.* (in press).
- Friberg S.*, ed. (1976). *Lyotropic Liquid Crystals*, Adv. Chem. Ser. No. 152, Am. Chem. Soc., Washington, D. C.
- Rosevear F. B.* (1968). Liquid crystals: The mesomorphic phases of surfactant compositions, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 19, 581.
- Sackmann H.*, *Demus D.* (1966). The polymorphism of liquid crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2, 81.
- Sackmann H.*, *Demus D.* (1973). The problems of polymorphism in liquid crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 21, 239.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

I. Оптические характеристики

A. Введение

В любом из указанных выше четырех состояний вещество по своим оптическим свойствам может быть изотропным или анизотропным. Термин «изотропный» означает, что свойства вещества по всем трем направлениям (осям x , y , z декартовой системы координат) одинаковы.

Жидкие кристаллы оптически анизотропны (т. е. световые волны распространяются в них в разных направлениях с разными скоростями). Такие жидкие кристаллы обладают двулучепреломлением. Прекрасный обзор оптических свойств жидких кристаллов сделан Хартсхорном (Hartshorne, 1974).

Естественный свет, попадающий в глаз от источника, распространяется по прямой, причем световые колебания вектора напряженности электрического поля происходят во всех направлениях в плоскости, перпендикулярной направлению распространения. При изучении микроскопических свойств жидких кристаллов обычно используют поляризованный свет. Термин «поляризация» применяют в тех случаях, когда имеется некоторое свойство, характерное только для одного из направлений. Поляризовать естественный свет можно различными способами; мы упомянем только об одном из них — с помощью призм Николя. Для поляризационного микроскопа необходимы две призмы.

Если поместить на пути светового пучка две одинаково расположенные призмы Николя, то свет, прошедший через них, будет поляризован. Однако если повернуть одну из призм относительно другой на 90° (скрещенные николи), то свет не пройдет. Если между скрещенными николями поместить жидкий кристалл, будут видны насыщенные цветные полосы.

Однородно ориентированный образец нематического жидкого кристалла является оптически положительным одноосным и обладает сильным двулучепреломлением. Молекулы расположены параллельно некоторой плоскости, поэтому структура называется

однородной, или планарной. Если длинные оси молекул перпендикулярны подложке, структура называется гомеотропной.

В жидкокристаллических структурах анизотропия может быть одноосной или двуосной. В одноосных структурах свет, поляризованный в двух взаимно перпендикулярных направлениях, вообще говоря, распространяется с разной скоростью. Во многих смектических и нематических жидких кристаллах скорость света, распространяющегося перпендикулярно молекулярным слоям, меньше скорости света, распространяющегося параллельно им (рис. 4.1).

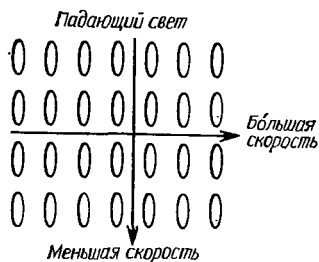


Рис. 4.1. Прохождение света через смектическую структуру. Скорость света, распространяющегося перпендикулярно слоям, меньше, чем света, распространяющегося параллельно слоям. Эллипсы изображают молекулы.

Вещества, обладающие этим свойством, называют оптически положительными. Холестерическая структура ведет себя как оптически отрицательный одноосный кристалл, т. е. здесь с максимальной скоростью распространяется свет, плоскость поляризации которого перпендикулярна молекулярным слоям. Если скорость света в жидком кристалле одинакова для двух разных направлений, он является двуосным.

Б. Двулучепреломление

Пучок обычного света, у которого вектор напряженности электрического поля колеблется хаотически во всех направлениях, падая на поверхность двулучепреломляющего образца, разлагается на две составляющие, поляризованные во взаимно перпендикулярных направлениях и распространяющиеся с разной скоростью. Углы преломления этих составляющих различаются, а при выходе из образца они идут параллельно (рис. 4.2). Один из способов установить, является ли вещество жидким кристаллом (а не изотропной жидкостью), состоит в исследовании его двулучепреломления. Двулучепреломление характерно как для обычных, так и для жидких кристаллов. Пучок белого света, проходя через

жидкий кристалл, разлагается на два пучка, которые, преломляясь под разными углами, выходят параллельно друг другу (Brown, 1967), причем оказываются поляризованными во взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 4.2).

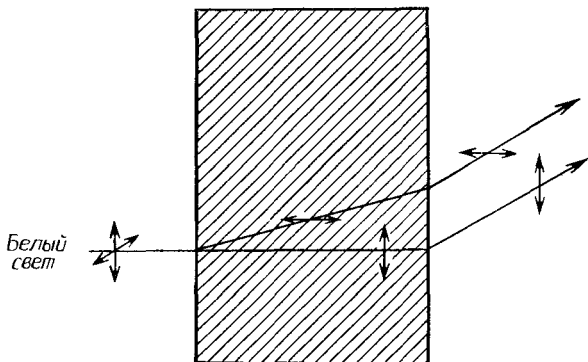


Рис. 4.2. Кристаллам и жидким кристаллам свойственно двулучепреломление. Пучок белого света, проходя через них, вообще говоря, разлагается на два пучка, преломляющихся под разными углами и выходящих параллельно друг другу. Плоскости поляризации света в двух выходящих пучках взаимно перпендикулярны.

В. Дихроизм

Многие жидкокристаллические вещества обладают дихроизмом: одна компонента поляризованного света поглощается ими сильнее, чем другая. Наиболее интересными в этом отношении свойствами среди жидких кристаллов обладают холестерики. Когда белый свет падает на поверхность холестерического образца, он разлагается на две составляющие, одна из которых поляризована по часовой стрелке, а другая — против (рис. 4.3). В зависимости от типа жидкого кристалла одна из составляющих отражается от поверхности (и имеет один цвет), а другая проходит (и имеет другой цвет). Холестерическое вещество, освещенное белым светом, приобретает поэтому характерную окраску.

Г. Оптическая активность

Холестерические жидкие кристаллы обладают необычно высокой оптической активностью (т. е. способностью менять поляризацию) — гораздо большей, чем любое другое вещество. Например, кварцевая пластинка толщиной 1 мм поворачивает плоскость по-

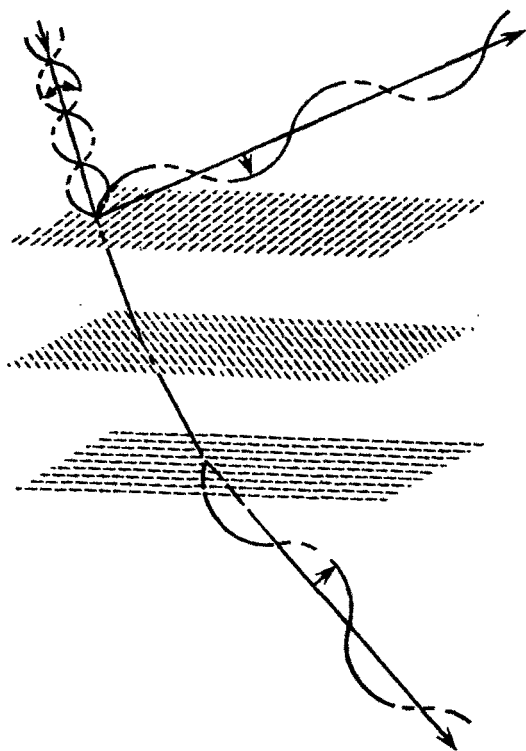


Рис. 4.3. Круговой дихроизм холестерического жидкого кристалла. Неполяризованный свет, падающий на поверхность вещества, разлагается на две составляющие: одна из них отражается, а другая проходит. У одной составляющей вектор напряженности электрического поля вращается по часовой стрелке, у другой — против. Это свойство приводит к радужной окраске структуры при освещении белым светом.

ляризации синего света примерно на 39° , а пленка холестерика изоамил-*n*-(4-цианобензилиденамино)циннамата такой же толщины повернула бы плоскость поляризации на сотни полных оборотов (Hartshorne, 1974). Направление и угол поворота на единицу длины оптического пути разных веществ различны.

II. Текстуры термотропных жидких кристаллов

А. Введение

Широкое распространение получило исследование жидких кристаллов под микроскопом в линейно-поляризованном свете (Sackmann, Demus, 1963, 1973; Saure, 1977). Наблюдаемые при этом текстуры очень важны для классификации жидких кристаллов, и их изучение вместе с исследованиями смешиваемости, дифференциальным термическим анализом и рентгеноструктурными исследованиями действительно позволяет классифицировать жидкие кристаллы. Текстуры жидких кристаллов обычно наблюдают, помещая последние между предметным и покровным стеклом, в поляризованном свете (скрещенные николи). Иногда можно изучать характеристики текстуры, сняв покровное стекло. Фотографии, приведенные в этой главе, выбраны с таким расчетом, чтобы наиболее четко проиллюстрировать характеристики наблюдаемых текстур. Следует отметить, что на практике в текстурах могут наблюдаться вариации. Эти вариации зависят от свойств веществ и способа изготовления образца. Часто появляются текстуры, характеристики которых довольно трудно истолковать, поскольку из-за примесей и/или влияния стенок образуются параморфные жидкие кристаллы. Параморфными называют обычные или жидкие кристаллы, внутренняя структура которых меняется без каких-либо изменений внешней формы. Параморфизм часто наблюдается при переходе одной жидкокристаллической модификации в другую. При этом текстура исходной формы меняется лишь незначительно. Параморфизм часто встречается в смектических структурах. Например, при переходе смектик В ↔ смектик А в смектике В может возникнуть веерная текстура, характерная для смектика А.

Ниже описаны некоторые текстуры термотропных жидких кристаллов.

Б. Шлирен-текстуры (полосатые структуры)

В обычных нематических жидких кристаллах, особенно в пленках толще 0,1 мм, часто наблюдаются шлирен-текстуры (рис. 4.4). Эти текстуры возникают из-за неоднородной ориентации молекул.

В структурах таких пленок видно множество нитевидных дисклинаций. Для более тонких пленок можно получить шлирен-текстуры с точечными сингулярностями. Оптические характеристики такой текстуры — это пучки темных полос, исходящих из точечных сингулярностей. Сингулярности представляют собой



Рис. 4.4. Нематическая шпирен-текстура. Скрещенные николи, $\times 120$. Видны 2 и 4 темные полосы, исходящие из одной точки.

вертикальные нити и различаются числом темных полос, которые кажутся исходящими из сингулярности при наблюдении между скрещенными николями. Точечные сингулярности характеризуют величиной $|S| = \text{Число полос}/4$. Обычно видны точки с четырьмя или двумя темными полосами. Знак точечной сингулярности считают положительным, если при вращении николей полосы вращаются в том же направлении, и отрицательным, если они вращаются в противоположном направлении. В нематических жидких кристаллах наблюдались точечные сингулярности с $S = +1/2$, $-1/2$, $+1$, -1 . Точечные сингулярности — это проекции нитей, ориентированных перпендикулярно поверхности. В более толстых пленках ($> 0,1$ мм) концы нитей прикреплены к стенкам, а сами нити плавают свободно. Такие нити видны как прямые или изогнутые линии.

Шпирен-текстуры наблюдаются также и в других жидких кристаллах, например в модификациях смектиков А и смектиков В.

В. Текстуры холестерика

Оптические свойства холестериков поистине удивительны и отличаются от свойств других жидких кристаллов. Один из способов наблюдения этих свойств предполагает приготовление об-

разца между покровным и предметным стеклами, причем оптическая ось холестерика должна быть перпендикулярна поверхностям стекол. Такая ориентация обычно возникает сама собой при изготовлении образца или может быть получена небольшой юстировкой покровного стекла. Подобная система оптически отрицательна и обладает высокой оптической активностью.

Ориентационное упорядочение в холестерике такое же, как и в нематике, но текстуры и расположение молекул в нем иные. В планарной текстуре молекулы перпендикулярны вертикальной оси и все параллельны горизонтальной плоскости. Длинные оси молекул поворачиваются вокруг вертикальной оси кристалла при движении вдоль нее, причем угол поворота пропорционален смещению вдоль оси, что приводит к формированию винтовой структуры. Последняя характеризуется шагом, т. е. расстоянием, соответствующим повороту на угол 2π .

Регулярно изменяющуюся планарную текстуру называют конфокальной. В тонких пленках конфокальную текстуру можно превратить в планарную простым механическим кручением, например поворачивая покровное стекло. Иногда текстуру можно изменить, налагая переменное или постоянное электрическое поле, особенно когда холестерическая структура образована путем введения в нематик оптически активного вещества.

Если поместить холестерический жидкий кристалл на предметное стекло микроскопа и вращать анализатор, то длина волны света, прошедшего через анализатор, будет меняться¹. Знак вращения плоскости поляризации света жидким кристаллом меняется при длине волны, равной λ_0 , которая зависит от рода вещества и температуры. В узком интервале длин волн вблизи λ_0 одна из циркулярно-поляризованных компонент света отражается, а другая (с вращением в противоположном направлении) проходит. Холестерический жидкий кристалл, наблюдаемый в рассеянном дневном свете, отражает этот свет в различных направлениях и обладает удивительной окраской.

У всех спонтанно закрученных холестериков молекулы асимметричны. Этот тип закрученных жидких кристаллов отличается от механически закрученного нематика. Холестерические жидкие кристаллы бывают правого (d) и левого (l) типов. Смешивая растворы кристаллов d - и l -типов, можно приготовить оптически неактивную рацемическую смесь. Это впервые наблюдал Фридель (Friedel, 1922), обнаруживший, что, смешивая d - и l -формы, можно устранить оптическую активность и превратить систему в обычный нематик.

Упомянем еще об одном оптическом свойстве холестериков.

¹ См. П. де Жен, Физика жидких кристаллов (разд. 6.1.4). Пер. с англ.— М.: Мир, 1977. — Прим. перев.



Рис. 4.5. Простая волнистая текстура смектика А. Скрещенные николи, $\times 120$.

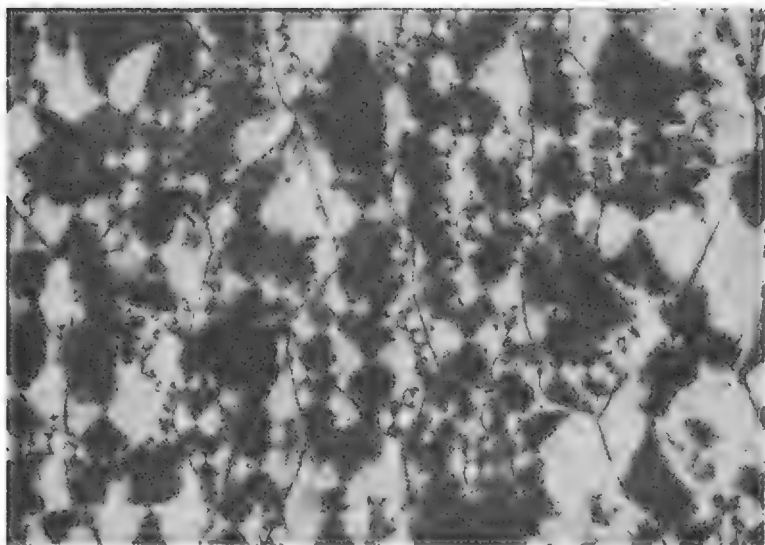


Рис. 4.6. Простая полигональная текстура смектика А. Скрещенные николи, $\times 120$. (С любезного разрешения Н. Sackmann.)

Гранжан обнаружил, что в жидком кристалле холестерического типа, помещенном между двумя расщепленными частями листка слюды, виден ряд регулярно расположенных полос, разделенных резкими линиями. Полосы идут вдоль контура раскола, и расстояние между ними соответствует постоянному изменению толщины расщепления.

Г. Конфокальные текстуры

Известны две модификации конфокальных текстур — веерная (рис. 4.5) и полигональная (рис. 4.6). У веерной текстуры видны линии дисклинаций в форме гипербол, в полигональной текстуре они образуют эллипсы. Примером жидкого кристалла, имеющего простую конфокальную текстуру, может служить смектик А. Между текстурами смектика и холестерика имеется определенное сходство, поскольку равновесные структуры обеих фаз обладают трансляционной периодичностью. Период равен половине шага в холестериках и расстоянию между слоями в смектике. Шаг в холестерике легко меняется, расстояние же между слоями в смектическом жидком кристалле практически постоянно; поэтому текстуры у холестериков менее регулярны, чем у смектиков. Конфокальные текстуры наблюдаются и в жидких кристаллах другого типа, в частности в смектиках С и F.



Рис. 4.7. Мозаичная текстура смектика В. Скрещенные николи, $\times 320$.
(С любезного разрешения Mary Neubert.)

Д. Мозаичные текстуры

Для смектических жидких кристаллов В, Е и G характерна мозаичная текстура. В такой текстуре видны по-разному окрашенные, оптически однородные области с нерегулярными границами. Расположение молекул в каждой области однородное, оптические оси в различных областях ориентированы по-разному (рис. 4.7). Оптическая однородность отдельных областей указывает на то, что слои в этих текстурах плоские.

Е. Изотропная текстура

Жидкие кристаллы с кубической упаковкой сфер (в которые уложены молекулы) являются оптически изотропными. Среди жидкокристаллических структур устойчивой изотропной текстурой обладает смектик D.

III. Текстуры лиотропных жидких кристаллов

А. Введение

Микроскопические исследования лиотропных жидких кристаллов не столь детальны, как для термотропных структур. Вопрос о полиморфизме лиотропных жидких кристаллов обсуждался в гл. 3. В этом разделе мы рассмотрим результаты микроскопических исследований амфифильных веществ. Лиотропные жидкие кристаллы могут обладать и термотропными свойствами. Например нагревание лиотропного жидкого кристалла, обладающего при комнатной температуре двулучепреломлением, приводит к исчезновению этого свойства, т.е. система становится изотропной; однако при охлаждении двулучепреломление восстанавливается.

Б. Текстуры лиотропных жидких кристаллов

Тем, кто интересуется этими текстурами (и другими текстурами лиотропного типа), полезно ознакомиться с работами Роуз-вира (Rosevear, 1954, 1968). Чистая фаза (G) гораздо более текуча, чем средняя фаза. Если перевернуть пробирку с образцом чистой фазы, он легко потечет под действием собственного веса. Известен ряд модификаций текстур чистой фазы; одна из них показана на рис. 4.8.

Средняя фаза (M_1), несмотря на большее содержание воды, оказывается гораздо менее текучей. Она не течет под действием собственного веса, но под действием достаточно большой внешней

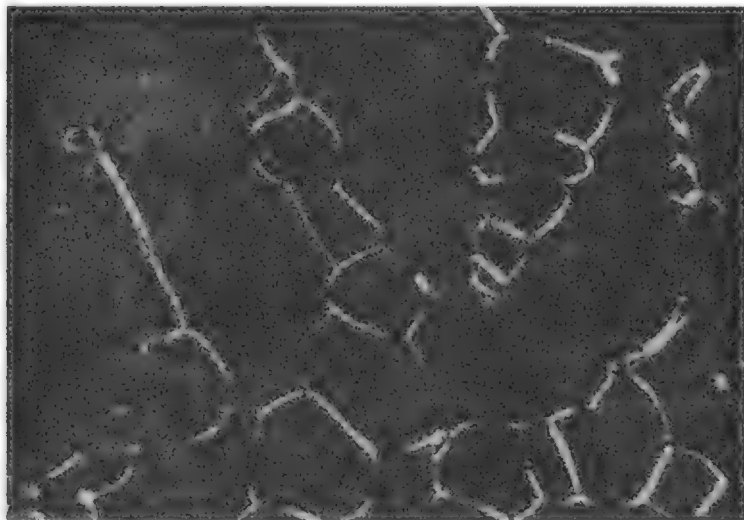


Рис. 4.8. Псевдоизотропная текстура с маслянистыми бороздками, ламеллярная фаза. Скрещенные николи; лецитин (растительный) и вода. (Saure, 1977).

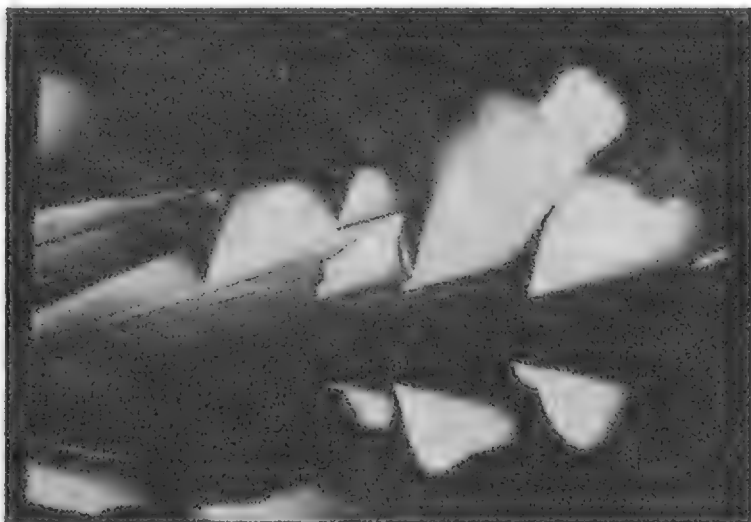


Рис. 4.9. Веерная текстура в средней фазе мыльного ядра. Скрещенные николи, $\times 200$; 64°C , дециламмонийхлорид и вода. (Saure, 1977.)

силы возникает пластическое течение. На рис. 4.9 показана веерная текстура средней фазы, появившаяся как следствие упаковки цилиндрических молекулярных агрегатов. У фазы M_2 структура такая же, как у фазы M_1 , но полярные группы направлены внутрь, а углеводородные хвосты — наружу.

Удобный способ исследования лиотропных жидких кристаллов состоит в наблюдении смены мезофаз по мере медленного испарения воды из капельки разведенного изотропного раствора, помещенной между предметным и покровным стеклами микроскопа.

Оптический знак у G-фазы почти всегда положительный, а у большинства M-фаз отрицательный.

Теперь, когда мы рассмотрели классификацию жидких кристаллов, их оптические свойства и структуру, перейдем к обсуждению вопроса о том, обладают ли аналогичными структурными особенностями и аналогичными свойствами молекулы, которые мы связываем с процессами жизнедеятельности.

ЛИТЕРАТУРА

- Brown G. H. (1967). Liquid crystals, Chemistry, 40, 10.
Friedel G. (1922). The mesomorphic state of matter, Ann. Phys. (Leipzig) [4], 18, 273.
Hartshorne N. H. (1974). In: Liquid Crystals and Plastic Crystals, Vol. 2 (G. W. Gray and P. A. Winsor, eds.), pp. 24—61, Wiley, New York.
Rosevear F. B. (1954). The microscopy of the liquid crystalline neat and middle phases of soaps and synthetic detergents, J. Am. Oil. Chem., 31, 628.
Rosevear F. B. (1968). Liquid crystals: The mesomorphic phases of surfactant compositions, J. Soc. Cosmet. Chem., 19, 581.
Sackmann H., Demus D. (1963). Isomorphiebeziehungen zwischen kristallin-flüssigen Phasen, Z. Phys. Chem., 222, 127.
Sackmann H., Demus D. (1973). The problems of polymorphism in liquid crystals, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 21, 239.
Saupe A. (1977). Textures, deformation and structural order of liquid crystals, J. Colloid Interface Sci., 58, 549.

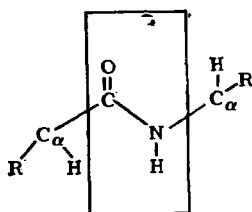
МОЛЕКУЛЫ ЖИВЫХ СТРУКТУР

I. Введение

Основные вещества, из которых образована живая клетка, — это вода, некоторые неорганические соли и органические соединения. Молекулы последних состоят в основном из атомов сравнительно небольшого числа элементов: углерода, водорода, кислорода и азота. Основу живой материи составляют сложные органические молекулы — белки, липиды, углеводы и нуклеиновые кислоты. Прежде чем обсуждать, каким образом эти жизненно важные молекулы встроены в субклеточные структуры и обладают ли эти структуры сходством с жидкокристаллическими системами, полезно вкратце рассмотреть строение и свойства самих молекул.

II. Белки

Для жизни нужны белки — это общая черта всех живых организмов. Белки регулируют метаболические процессы, служат катализаторами биологических реакций и являются важным составным элементом организмов. Молекулы белков — самые крупные и сложные из всех известных молекул. Структурные единицы, из которых построены белки, — это остатки 20 различных аминокислот (рис. 5.1). Последние соединены между собой жесткими и плоскими пептидными связями (схема III). Длинные цепи из



(III)

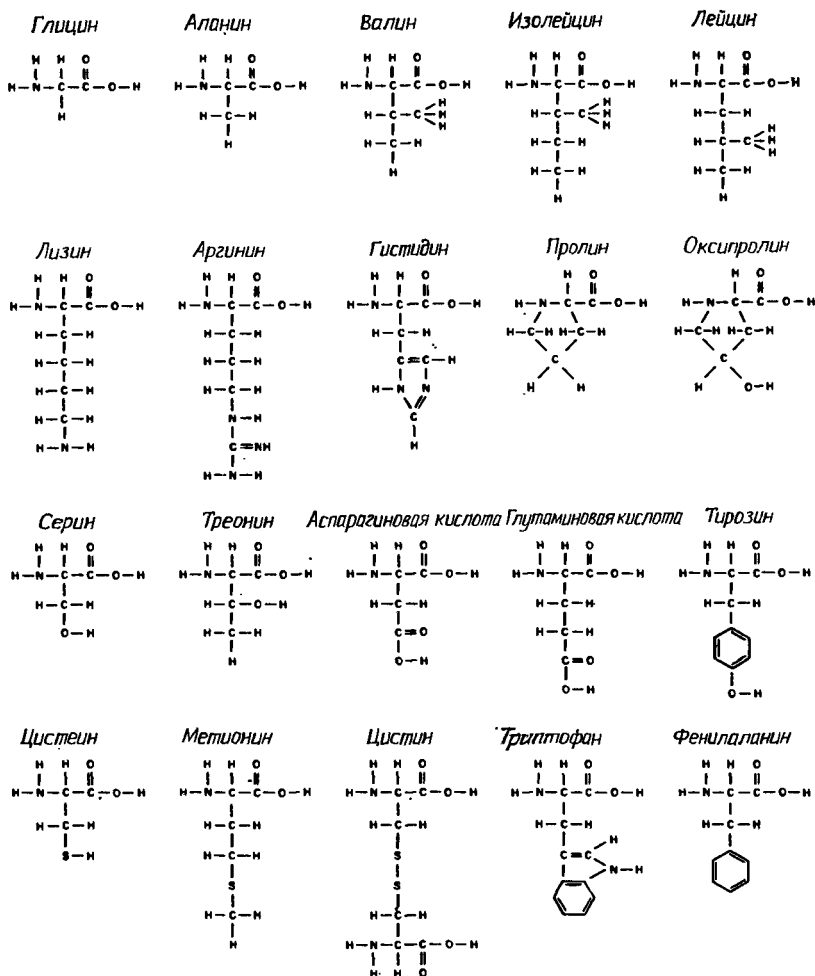


Рис. 5.1. Структурные формулы основных аминокислот.

аминокислотных остатков, соединенных такими связями, называются *полипептидами*. Полипептидные цепи состоят из многих сотен и даже тысяч структурных единиц, входящих в полимер в разном соотношении и соединенных в разной последовательности, а сами цепи образуют разнообразные пространственные конфигурации — петли, изгибы и т.д. Число разных белков может быть очень велико, и нет таких двух видов, у которых все белки были бы одинаковы.

Молекулярный вес белков лежит в диапазоне примерно от 5000 до величины порядка миллионов. Белки подразделяют на фибриллярные, молекулы которых имеют вид вытянутых нитей, и глобулярные, в которых полипептидные цепи образуют много-

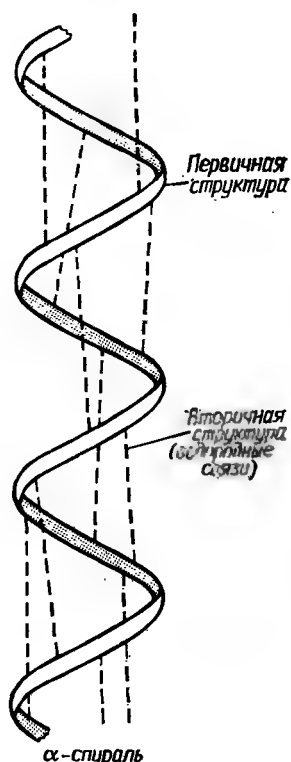
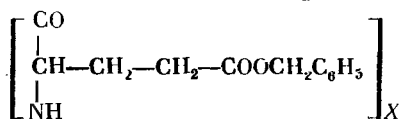


Рис. 5.2. Схематическое представление правой α -спирали, встречающейся в полипептидах и белках.

численные изгибы. Исходя из результатов рентгеноструктурных исследований природных белков и синтетических полипептидов, Лайнус Полинг предложил очень устойчивую структуру полипептидной цепи — α -спираль (Pauling, 1960), в которой расположенные вдоль винтовой линии аминокислотные остатки соединены водородными связями (рис. 5.2). На один виток α -спирали приходится примерно четыре аминокислотных остатка. α -Спираль представляет собой одномерное квазикристаллическое образование. Другая возможная конфигурация полипептидной молекулы — β -структура (Pauling, 1960), в которой полипептидные цепи соединены поперечными водородными связями. Всюду, где имеются водородные связи, наблюдается кристаллическая структура. Эти водородные связи сохраняются и при растворении кристаллов в воде, когда образуются жидкие кристаллы.

Ряд классических исследований полипептидов как жидкокристаллических систем выполнен Робинсоном (Robinson, 1956, 1958, 1966), изучавшим свойства поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ) (схема IV) в различных растворителях.



(IV)

Концентрированные растворы Л-ПБГ обладают двулучепреломлением. В таких растворах выявляются параллельные эквидистантные узкие полосы, попеременно светлые и темные. С изменением концентрации раствора и температуры расстояние между

соседними светлыми или темными полосами меняется от 2 до 100 мкм. Наблюдаемая периодичность почти не зависит от молекулярного веса полимера.

Микроскопические исследования показывают, что растворенное вещество имеет закрученную структуру, шаг которой можно определить оптическими методами, используя видимый свет. При увеличении концентрации Л-ПБГ шаг спирали уменьшается; это уменьшение наблюдается все время, пока система сохраняет черты холестерического жидкого кристалла.

Растворы, содержащие в равных концентрациях Л-ПБГ и его правую (зеркально отраженную) форму, не обладают оптической активностью и имеют все свойства нематического жидкого кристалла. Например, смесь растворов Л-ПБГ равных концентраций в метиленхлориде (правовращающий раствор) и в 1,4-диоксане (левовращающий раствор) дает нематическую жидкокристаллическую структуру.

Согласно экспериментальным данным, полипептидная цепь Л-ПБГ уложена в α -спираль (рис. 5.2). В этой структуре соседние витки соединены водородными связями, образующимися между $-\text{C}=\text{O}-$ и $\text{NH}-$ группами каждого первого и четвертого пептидов вдоль цепи. Боковые группы $-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ направлены по радиусу (рис. 5.3). Такая молекула ведет себя как жесткий стержень с торчащими в стороны отростками. При образовании жидкого кристалла стержни могут упаковываться по-разному, но наиболее предпочтительная упаковка — гексагональная. Аналогичными свойствами обладают и дру-

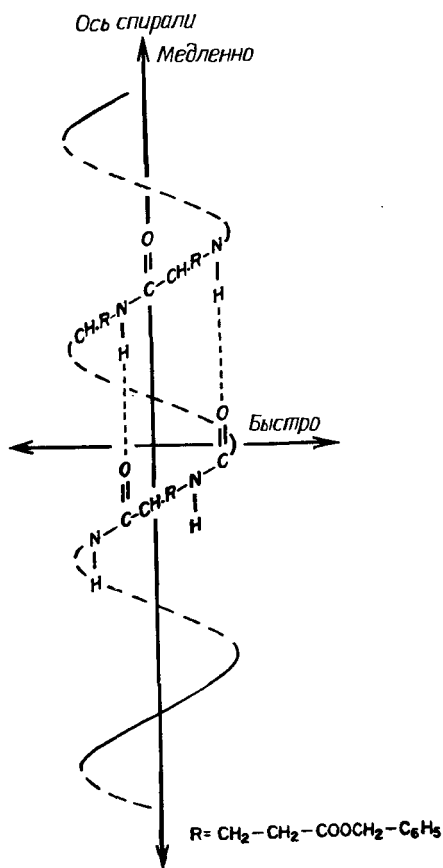


Рис. 5.3. α -Спиральная структура поли- γ -бензил-Л-глутамата. Показаны водородные связи между соседними витками.

гие полипептиды. Однако роль жидких кристаллов в химии белков изучена мало.

III. Липиды

Другие биологически важные соединения — это липиды, структурная и метаболическая роль которых, ввиду их широкой распространенности в клетках растений, животных и микроорганизмов, подробно исследована.

Липиды представляют собой довольно разнородный класс соединений. Их подразделяют на нейтральные липиды, фосфатиды и сфинголипиды, гликолипиды и терпеноидные липиды, включающие каротиноиды и стероиды. Простые липиды — это сложные эфиры высших жирных кислот и некоторых спиртов. Холестерин (рис. 5.4) и жирные кислоты образуют сложные эфиры, присутствующие в живых системах. Эти соединения обладают жидкокристаллическими свойствами.

Наиболее широко распространенными в природе фосфоглицеридами являются фосфатидилхолин (лецитин) и фосфатидилэтаноламин (кефалин). Структурные формулы этих соединений представлены на рис. 5.5. Обычно фосфолипиды имеют боковые цепи (R_1 и R_2 на рис. 5.5) длиной 16—20 атомов углерода, причем число двойных $C=C$ -связей достигает четырех.

Фосфолипиды и цереброзиды являются представителями класса полярных липидов. Они содержат сильно полярные или заряженные группы, расположенные в молекуле так, что они могут быть направлены в сторону воды или других полярных растворителей, а также неполярные части, стремящиеся избежать поляр-

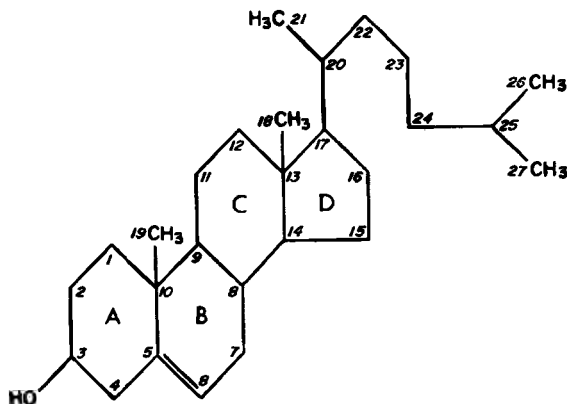
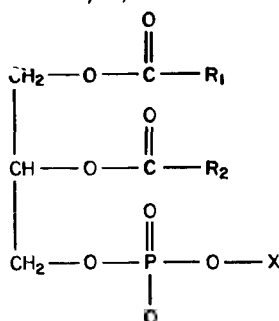


Рис. 5.4. Структурная формула холестерина.

Общая структурная формула
фосфолипидов



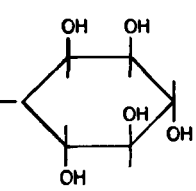
Фосфолипиды	X
Фосфатидилхолин (лецитин)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} $
Фосфатидилэтаноламин (кефалин)	$ -\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_3^+ $
Фосфатидилсерин	$ \begin{array}{c} \text{NH}_3^+ \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO}^- \end{array} $
Фосфатидилинозит	

Рис. 5.5. Структурные формулы наиболее распространенных фосфолипидов.
 R_1 и R_2 — алкильные радикалы с длиной цепи 16—20 атомов углерода.

ного окружения (рис. 5.6, А). Температура плавления этих липидов лежит в интервале 200—300°C. Липиды, не содержащие полярных групп, плавятся при более низкой температуре — около 70°C.

Большинство фосфолипидов образует истинные растворы в воде только при очень малых концентрациях; если попытаться увеличить концентрацию, формируются агрегаты — мицеллы или

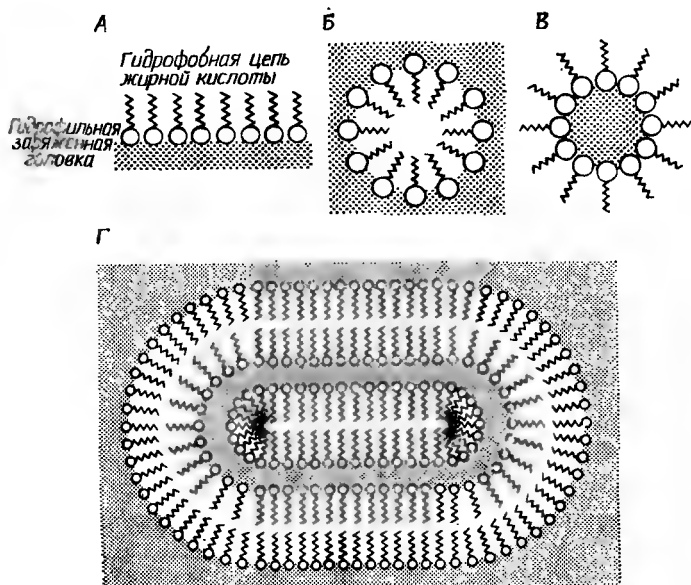


Рис. 5.6. А. Монослой из молекул фосфолипидов в воде. Молекула фосфолипидов изображена в виде кружка (заряженная гидрофильная головка) с отходящей от него зигзагообразной линией (гидрофобная цепь жирной кислоты). Б. Растворитель — полярная жидкость (например, вода); заряженные фосфаты обращены наружу. В. Растворитель — неполярная жидкость (например, бензол); фосфаты обращены внутрь. Г. Комбинация структур Б и В.

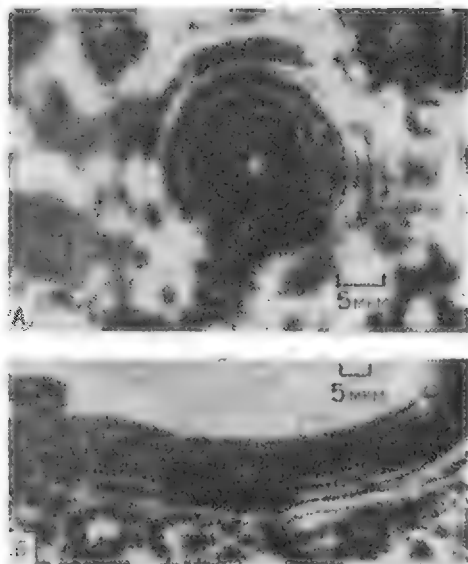


Рис. 5.7. Лецитин (дипальмитиллецитин) в воде. А. $\times 1500$. Б. $\times 1000$.

жидкий кристалл в зависимости от состава и температуры системы.

Например, смесь лецитина с водой претерпевает фазовое превращение (при изменении температуры), переходя от мутного раствора к прозрачному, т. е. обладает свойствами жидкого кристалла. Под микроскопом видно, что лецитин в воде образует слои (рис. 5.7) или миелиновые фигуры, похожие на те, которые наблюдаются в живой клетке (рис. 7.5, А и 7.9; см. также рис. 10.5 и 10.6).

В вопросах формирования жидких кристаллов есть много неясного. В то же время эти вопросы очень важны с биологической точки зрения, в частности применительно к фосфолипидам и поверхностно-активным веществам биологического происхождения, обладающим физиологической активностью. Самым важным аспектом представляется связь жидких кристаллов со структурой

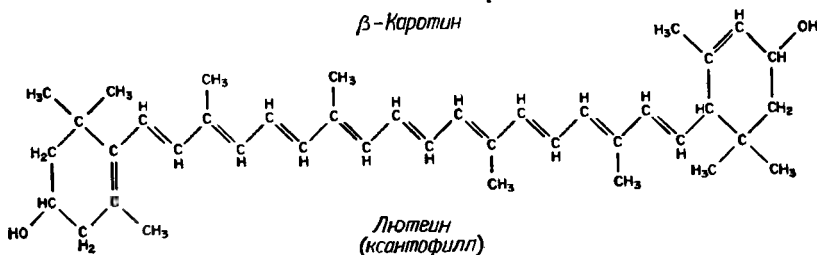
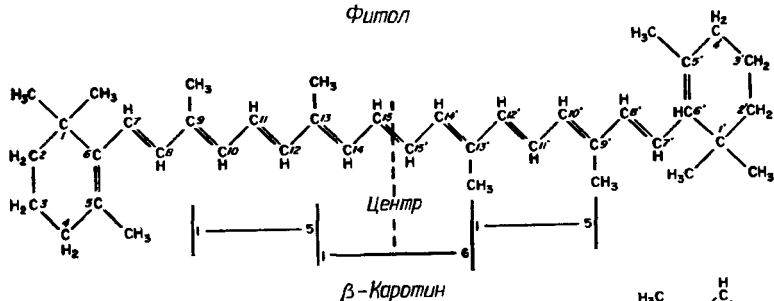
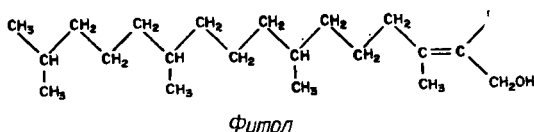
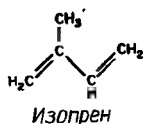


Рис. 5.8. Строение каротиноидов.

клеточных мембран, а также некоторых клеточных органелл (Шарман, 1973). Об этой структурной взаимосвязи пойдет речь в гл. 6—11.

IV. Каротиноиды

К терпеноидным липидам относятся каротиноиды — самые распространенные природные пигменты. Каротиноиды легко и в больших количествах синтезируются в растениях; их биосинтез обычно связывают с 20-углеродным алифатическим спиртом фитолом (рис. 5.8). Каротиноиды подразделяют на две основные группы — углеводородные каротины (представителем которых является каротин $C_{40}H_{56}$) и кислородсодержащие производные, ксантофиллы (такие, как лютеин) (рис. 5.8). Молекулы каротиноидов содержат хромофорную систему чередующихся одинарных и двойных $C-C$ -связей (называемую полиеновой цепью сопряженных двойных связей). Спектральные характеристики и, следовательно, цвет каротиноидов определяются в основном числом сопряженных

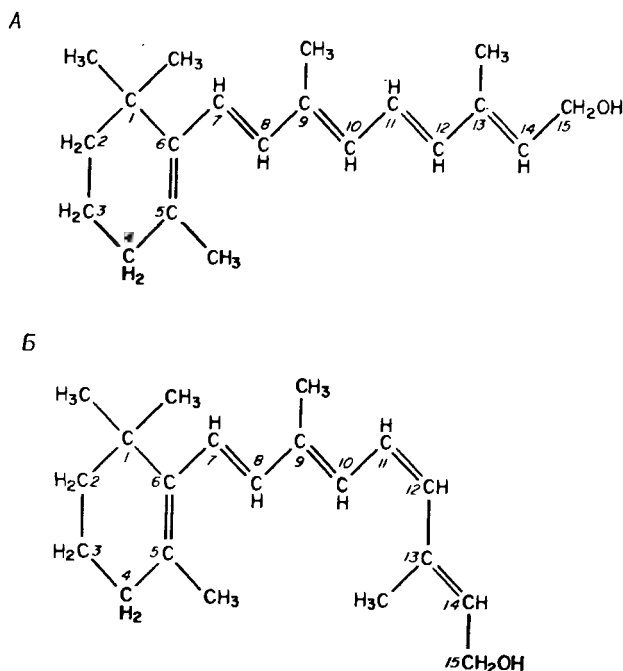


Рис. 5.9. Строение витамина A_1 . А. Полностью *транс*-изомер. Б. Геометрический 11-*цис*-изомер.

двойных связей в молекуле. Большое число этих сопряженных двойных связей делает возможным наличие как *цис*-, так и *транс*-конфигураций (рис. 5.8 и 5.9).

Одно из существенных изменений, происшедших в процессе эволюционного развития животных, состоит в том, что они стали нуждаться в растительной пище как в источнике каротиноидов.

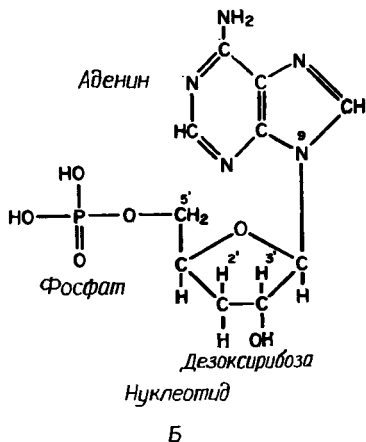
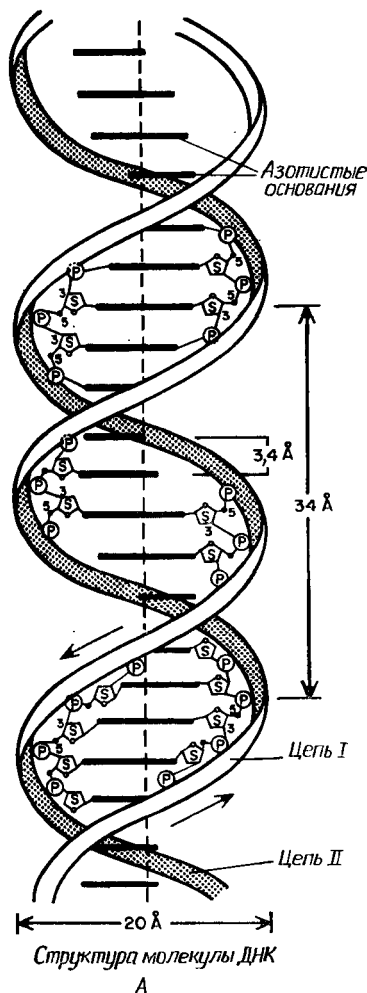


Рис. 5.10. Двойная спираль ДНК. А. Модель Уотсона — Крика (гидратированная В-форма) (Etkin, 1973). Б. Структурная формула нуклеотида, состоящего из остатка азотистого основания (аденина), сахара (дезоксирибозы) и фосфата.

Животным необходимы не сами каротиноиды поедаемого растения, а их производное, витамин А (рис. 5.9). Таким образом, переход от C_{40} -каротиноидов растений (β -каротин) к C_{20} -каротиноидам животных (витамин А) занимает центральное место в биохимической эволюции каротиноидов.

В гл. 9 мы рассмотрим роль каротиноидов в возбуждении зрительных рецепторов и развитии фоторецепторных структур.

У. Полисахариды

Углеводы являются важным источником энергии для живых организмов; они могут служить резервным «топливом», а некоторые из них используются в клетке и как структурные единицы. Углеводы подразделяют на моно-, ди- и полисахариды. Моносахариды в свою очередь классифицируют по числу атомов углерода в молекуле. Пентозы (рибоза и дезоксирибоза) входят в состав нуклеиновых кислот (рис. 5.10).

Полисахариды $(C_6H_{10}O_5)_n$ — это продукты конденсации многих молекул моносахаридов. Наиболее важные полисахариды, присутствующие в живых организмах, — это крахмал, гликоген, целлюлоза и хитин (рис. 5.11). У многих растений каждая клетка помимо клеточной мембраны одета прочной оболочкой из целлюлозы. У других организмов веществом, придающим жесткость живым структурам, служит биополимер хитин — широко распространенный полисахарид, производное N-ацетилглюкозамина. Хитин играет в сущности структурную роль; он образует основу экзо-

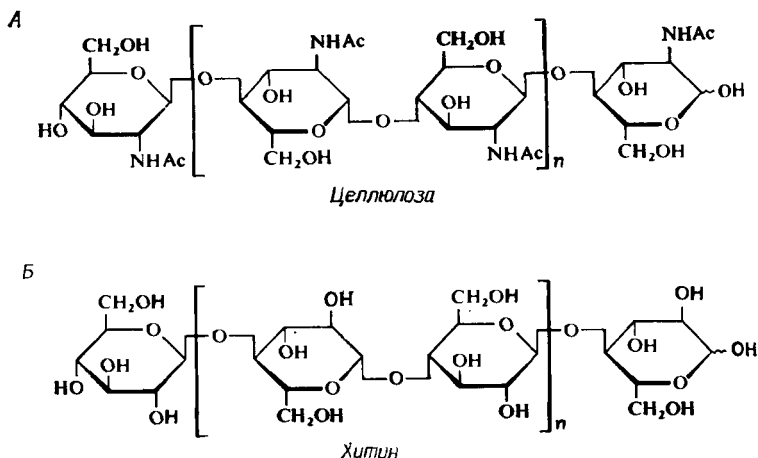


Рис. 5.11. Полисахариды целлюлоза (А) и хитин (Б).

скелета, или кутикулы, — твердой наружной оболочки насекомых и ракообразных. Полисахариды с водой также могут образовывать жидкие кристаллы.

VI. Нуклеиновые кислоты

Нуклеиновые кислоты присутствуют во всех живых организмах. Они играют исключительно важную роль в процессах воспроизведения, роста и дифференцировки. Нуклеиновые кислоты — это ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота) и РНК (рибонуклеиновая кислота). ДНК и РНК представляют собой длинные полимерные цепи из азотистых оснований, связанных с сахарофосфатными группами. В ДНК сахаром является дезоксирибоза, где к атому углерода в 2'-положении присоединен атом водорода; в РНК сахаром является рибоза, здесь с 2'-углеродным атомом связана гидроксильная группа. Остатки пуринов или пиримидинов вместе с сахарофосфатной группой называются нуклеотидами (рис. 5.10, В).

Нуклеиновые кислоты — это макромолекулы, состоящие из очень большого числа нуклеотидных остатков. Два пурина — аденин и гуанин — присутствуют как в ДНК, так и в РНК. Из пиримидинов в состав РНК обычно входят урацил и цитозин, в состав ДНК — тимин и цитозин. Считают, что молекула ДНК представляет собой двойную спираль (Watson, 1965) (см. рис. 5.10; сравните эту структуру с изображенной на рис. 5.2 α -спиралью). История исследований, которые привели к установлению α -спиральной структуры белков, двойной спирали ДНК, а также к выяснению строения различных биологических структур, изложена в монографии Олби (Olby, 1974).

Число молекул нуклеиновых кислот с разной нуклеотидной последовательностью в принципе бесконечно. Специфические различия между ними имеют чрезвычайно большое значение, поскольку эти молекулы являются носителями генетической информации.

VII. Пирролы и порфирины

Кроме каротиноидов в группу жизненно важных пигментов входят хлорофилл (он содержится в хлоропластах фотосинтезирующих клеток растений), гемоглобин (в эритроцитах) и цитохром — дыхательный фермент. Молекулы всех этих соединений включают одинаковую структуру, состоящую из четырех пиррольных колец (схема V), связанных метиленовыми мостиками ($-\text{CH}=\text{}$),

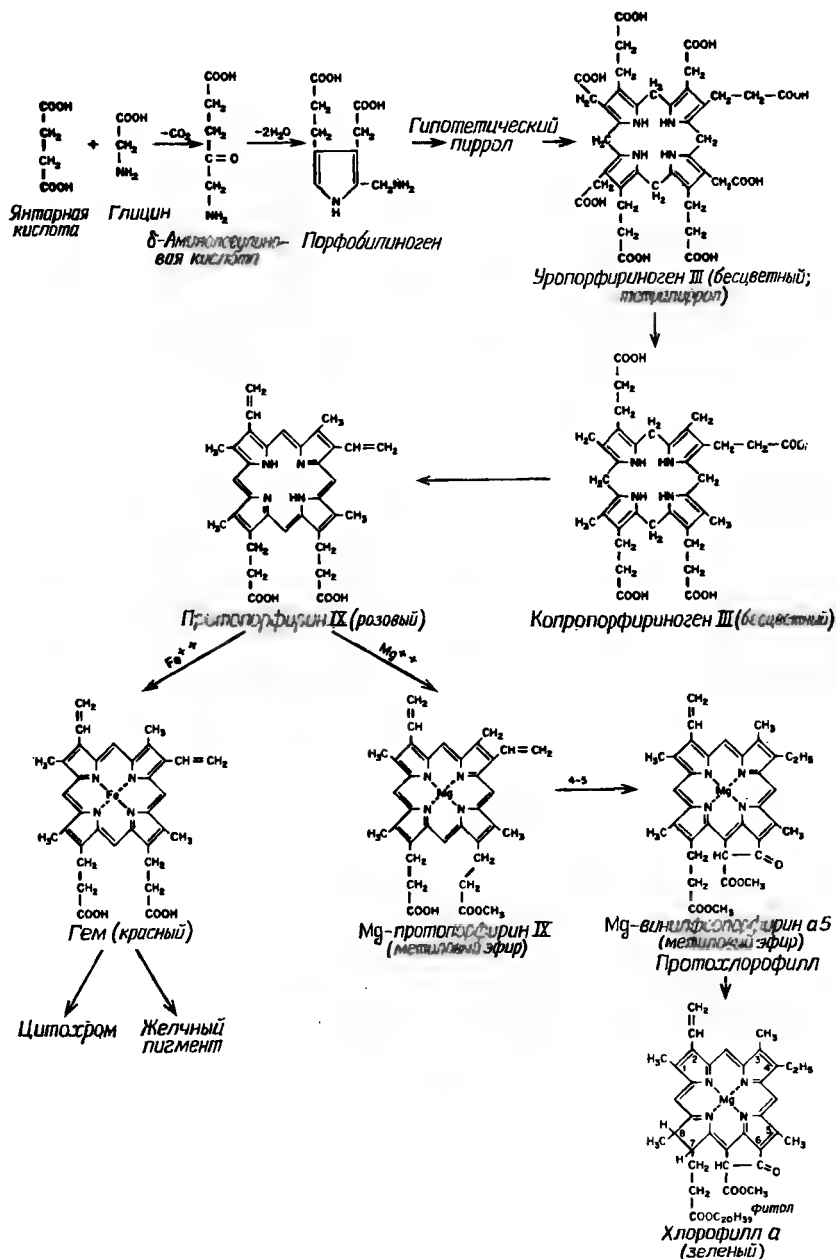


Рис. 5.12. Биосинтез порфиринов. Эта схема биосинтеза хлорофилла и гема предложена Граником (Granic, 1950, 1958) и Шемином (Shemin, 1955, 1956).

в результате чего образуется



циклический тетрапиррол, называемый порфирином. Железопорфирины (гемы, цитохромы) и другие металлопорфирины (такие, как магнийпорфирин хлорофилл) — это вещества, необходимые для поддержания жизни на Земле. Порфирины являются катализаторами, которые служат идеальными переносчиками электронов в фотохимических и обычных химических реакциях. Биосинтетические пути образования порфиринов, хлорофилла и гемсодержащих пигментов, а также их структурные формулы приведены на рис. 5.12. Порфирины в водных средах образуют жидкокристаллические структуры. Например, гемоглобин в воде кристаллизуется так, что его дисковидные молекулы упаковываются в слои.

VIII. Система АТР—АДР

Еще одна удивительная особенность всех живых организмов — наличие у них системы аденозиндифосфат (АДР) — аденозинтрифосфат (АТР), предназначенной для запасаания энергии. В этой системе АТР синтезируется из АДР и неорганического фосфата, что приводит к запасанию избытка энергии, и разлагается на АДР и фосфат, если клетка нуждается в энергии. Химическая энергия АТР используется клеткой для совершения химической и механической работы. Повсеместное присутствие системы АДР—АТР заставляет предположить, что превращение АДР→АТР представляет собой основной механизм запасаания энергии в живой природе.

IX. Замечания

Молекулы, о которых шла речь в этой главе, имеют характерную структуру — они обладают определенной формой и определенными размерами. Весьма интересно поэтому попытаться связать на молекулярном уровне их строение с теми субклеточными структурами, которые они образуют.

При этом возникает важный вопрос: могут ли указанные молекулы, взаимодействуя, образовывать в водной среде жидкокристаллические клеточные структуры? Характерные для ДНК и белков спиральные структуры — это стержни, гексагональная упаковка которых может приводить к формированию систем, рас-

смаатриваемых нами как жидкокрисааллические. И действительно многие белки, нуклеиновые кислоты, геммы, липиды и полисахариды в воде образуют жидкокрисааллические структуры (табл. 5.1). Вопрос о том, каким образом эти молекулы упаковываются с образованием мембран и различных субклеточных структур, далеко не ясен и заслуживает более подробного изучения.

Таблица 5.1

**БИОМОЛЕКУЛЫ, ПРОЯВЛЯЮЩИЕ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА¹**

Липиды

Лецитин
Сфингомиелин
Кефалин
Моноглицериды
Сложные эфиры холестерина
Различные фосфолипиды

Белки и полипептиды

Миозин
Гемоглобин
Трипсин
Поли-γ-бензил-L-глутамат
Поли-γ-метил-L-глутамат
Поли-γ-этил-D-глутамат
Поли-β-бензил-L-аспартат
Поли-α-L-глутаминовая кислота
Поли-α-натрий-L-глутамат
Поли-L-лизингидрохлорид

Нуклеиновые кислоты

Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК)
Рибонуклеиновая кислота (РНК)

Полисахариды

Хитин

¹ По работе Mishra (1975).

ЛИТЕРАТУРА

- Chapman D.* (1973). Some recent studies of lipids, lipid-cholesterol and membrane systems, *Biol. Membr.*, 2, 91.
Etkin W. (1973). Structure of the DNA molecule, *Bioscience*, 23, 653.
Granick S. (1950). Magnesium vinyl pheoporphyrin as, another intermediate in the biological synthesis of chlorophyll, *J. Biol. Chem.*, 183, 713.
Granick S. (1958). Porphyrin biosynthesis in erythrocytes. I. Formation of ξ-amino-levulinic acid in erythrocytes, *J. Biol. Chem.*, 232, 1101.
Mishra R. K. (1975). Occurrence, fluctuations and significance of liquid crystallinity in living systems, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 29, 201.

- Olby R.* (1974). *The Path to the Double Helix*, Univ. of Washington Press, Seattle.
- Pauling L.* (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd, ed., pp. 498—502, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York.
- Robinson C.* (1956). Liquid-crystalline structures in solutions of a polypeptide. Part I, *Trans. Faraday Soc.*, 52, Part 4, 571.
- Robinson C.* (1958). Liquid-crystalline structures in solutions of a polypeptide. Part II, *Discuss. Faraday Soc.*, pp. 29—42.
- Robinson C.* (1966). The cholesteric phase in polypeptide solutions and biological structures, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1, 467.
- Shemin D.* (1955). The succinate-glycine cycle: The role of δ -amino-levulinic acid in porphyrin synthesis, *Porphyrin Biosyn, Metabol.*, Ciba Found. Symp., 1955, p. 4.
- Shemin D.* (1956). The biosynthesis of porphyrins, *Harvey Lect.*, 50, 258.
- Watson J. D.* (1965). *Molecular Biology of the Gene*, Benjamin, New York
[Имеется перевод: Уотсон Дж. Молекулярная биология гена. — М.: Мир, 1967.]

МОЛЕКУЛЫ, НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ И САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ

I. Введение

Прежде чем пытаться провести аналогию между строением описанных в предыдущей главе молекул и субклеточными структурами, интересно обсудить существующие гипотезы о том, как из этих молекул могли сформироваться надмолекулярные структуры, а затем образоваться самоорганизующаяся система — клетка. Это позволит представить место жидких кристаллов в надмолекулярных структурах и в организации клетки.

С точки зрения истории вопроса, интересно отметить, что еще в 1860 г. (вскоре после появления работы Дарвина «Происхождение видов», опубликованной в 1859 г.) Пастер показал с помощью ряда остроумных опытов, что жизнь возникает только из уже существующей на Земле жизни. Это побудило оставить на время гипотезу о самопроизвольном зарождении жизни, хотя Пастер не исключал такой возможности применительно к нашему времени. В 1878 г. он писал: «Я искал ее (самопроизвольно зарождающуюся жизнь) в течение 20 лет, но не нашел, хотя и не думаю, что она невозможна». Точно в таком же контексте Дарвин писал Джозефу Хукеру в 1871 г.:

«Часто говорят, что все условия для возникновения первых живых организмов существуют и теперь, как существовали всегда. Но если бы (и, о, какое большое «если бы»!) мы могли представить себе, как в некоем маленьком теплом водоеме при наличии всевозможных аммониевых и фосфорных солей, света, тепла, электричества и т. д. в ходе химических процессов образуется вещество белковой природы, готовое претерпеть еще более сложные изменения...»

Итак, мы видим, что Дарвин и Пастер не раз возвращались к мысли о возможности самопроизвольного возникновения жизни.

Новый толчок поискам путей возникновения жизни был дан в конце 30-х годов с появлением работ Бернала (Bernal, 1951, 1967), Холдейна (Haldane, 1928, 1966), Опарина (Oparin, 1938, 1968) и Юри (Urey, 1952). Хотя до настоящего времени вопрос

о происхождении жизни не решен, обсудим вкратце отдельные экспериментальные данные, относящиеся к физико-химическим аспектам этой проблемы. В основе подхода лежит предположение, согласно которому условия на Земле были таковы, что могли образоваться органические молекулы. Это привело в конце концов к формированию макромолекул — белков, нуклеиновых кислот и полисахаридов, которые затем самоорганизовались в нитевидные надмолекулярные структуры и мембраны. Согласно имеющимся оценкам, с этого момента до возникновения жизни прошло около трех миллиардов лет. Однажды возникнув в виде клеток, живая материя смогла дальше расти и воспроизводиться.

II. Синтез органических соединений

По Опарину (Oparin, 1938, 1968), первичная атмосфера на Земле была восстановительной и состояла из водорода, метана, азота и паров воды; первыми углеродсодержащими соединениями являлись углеводороды. Холдейн (Haldane, 1928, 1954, 1966) предположил, что, прежде чем смогла возникнуть жизнь, концентрация органических соединений должна была сильно увеличиться — первичный океан напоминал «горячий разведенный суп» («первичный бульон»). Холдейн основывался на допущении, что первичная атмосфера содержала CO_2 , NH_3 и пары воды, но не содержала кислорода; он утверждал, что под действием ультрафиолетового излучения в такой смеси могло образоваться множество органических соединений.

В поисках путей синтеза сложных органических молекул из простых молекул добиологической среды Кальвин (Calvin, 1969, 1975) подвергал смесь углекислого газа и водорода воздействию высокочастотного проникающего излучения в циклотроне. Были получены формальдегид, муравьиная и уксусная кислоты, а также другие восстановленные соединения углерода, которые могли быть использованы для дальнейшего синтеза и образования множества сложных органических молекул.

Биологически важными соединениями — катализаторами химических реакций являются порфирины (рис. 5.12). Кальвин (Calvin, 1969) предположил, что каждый этап их синтеза катализируется железосодержащим соединением, причем конечным продуктом является протопорфирин IX (рис. 5.12). Поскольку конечный продукт служит катализатором ранних стадий своего собственного синтеза, всю последовательность реакций можно считать автокаталитической. Однажды возникнув в результате случайной последовательности медленных реакций, протопорфирин IX ускоряет ранние стадии процесса. Повсеместная распространенность соединений типа пиррола в органическом мире

указывает на то, что такой (или похожий) процесс происходил в живой клетке на сравнительно ранних этапах эволюции. Схема синтеза порфиринов из одного из пирролов и схема биосинтеза хлорофилла, гема и цитохрома из протопорфирина IX приведены на рис. 5.12.

Одним из первых, кому удалось синтезировать аминокислоты в экспериментах по добиологическому моделированию, был Миллер (Miller, 1953, 1955, 1957). Он подвергал действию электрического разряда смесь метана, аммиака, водорода и паров воды. Среди продуктов реакции были обнаружены аминокислоты глицин, аланин, β -аланин, аспарагиновая кислота, α -амино-н-масляная кислота (рис. 5.1), а также другие органические соединения, однако пурины и пиримидины отсутствовали. При нагревании подобных смесей газов до 30—90°C, а также под действием ультразвука и ионизирующего излучения или электрического разряда образовывались в малых количествах (как показал анализ содержимого реакционной камеры) самые разнообразные органические вещества, в частности многие низкомолекулярные органические кислоты, аминокислоты (глицин, аланин), аденин, мочевина и простые сахара, например рибоза, т. е. вещества, играющие важную роль в процессах жизнедеятельности. Таким образом, вполне вероятно, что многие органические соединения, присутствующие в живых системах, можно синтезировать в лаборатории без участия живых клеток.

А. Оптически активные молекулы

О том, как образуются оптически активные соединения, ученые спорят со времен ранних экспериментов Пастера. Эти эксперименты с оптическими изомерами (с их рацемическими смесями) винной кислоты и ее натрийаммониевой соли привели Пастера к важному заключению: продуктами процессов жизнедеятельности всегда являются асимметричные молекулы. По Пастеру, это одно из основных различий между химией живого и неживого. Он предположил, что эта особая асимметрия может быть проявлением асимметрии сил, действовавших во время молекулярного синтеза на возникающие клетки.

Исследованию асимметрии биологических молекул может способствовать изучение жидких кристаллов. Молекула с асимметричным атомом способна превратить нематический жидкий кристалл в холестерический, который поворачивает плоскость поляризации света. В лаборатории также можно получить механически закрученную жидkokристаллическую ячейку, натерев в одном направлении два стекла (между которыми затем будет помещен жидкий кристалл) и затем повернув их так, чтобы направления

натирания были взаимно перпендикулярными. Нематический жидкий кристалл между такими стеклами поворачивает плоскость поляризации света на 90° .

Можно предположить, что похожая ситуация возникла и в процессе эволюции, поскольку если уже были синтезированы такие органические соединения, как *n*-азоксианизол, то, значит, жидкие кристаллы присутствовали в среде. Под действием внешних сил на твердой поверхности органического или неорганического вещества могли образоваться заряды. Эти поверхностные заряды, взаимодействуя с полярными группами молекул жидкого кристалла, должны были ориентировать его. Источником поверхностных зарядов могли быть ионы из окружающей среды, заряды могли возникнуть при направленном истирании поверхности, под действием воды и ветра, дующего в определенном направлении. Все эти силы могли упорядочить заряды и как следствие ориентировать молекулы жидкого кристалла так, чтобы их длинные оси стали параллельными. Если существовала некая вторая поверхность, на которую действовали аналогичные силы, и если эти две поверхности контактировали так, что выделенные в них направления были взаимно перпендикулярны, мог образоваться закрученный нематический жидкий кристалл, способный служить растворителем, в котором в результате протекания химических реакций возникают либо левые или правые формы, либо рацемическая смесь. Таким образом, под действием существующих в природе сил в закрученном нематическом жидком кристалле могла синтезироваться одна из форм оптически активного соединения (левая или правая) в зависимости от того, правую или левую спираль образует закрученный жидкокристаллический растворитель. Такие оптически активные молекулы могли в дальнейшем служить промежуточными соединениями при образовании других холестерических жидких кристаллов. Возникает следующий интересный вопрос: имел ли место такой процесс при синтезе полипептидов и белков? Учитывая все сказанное выше, мы можем сделать вывод, что под действием физических и химических сил молекулы могли принять ту форму, в которой они встречаются в живой клетке. Если такие молекулы организовались в специфические структуры, например в клеточные мембраны, и начали функционировать в клетке, то они могли остаться организованными аналогичным образом и в эволюционирующей клетке.

III. Структурные модели

Клод Бернар (Bernard, 1866, 1878) высказал идею о том, что вещество, в частности, органической природы по своей сути инертно, но будучи организовано; как это имеет место в структуре

клетки, приобретает способность реагировать на внешние воздействия. Бернар постоянно подчеркивал, что эта способность есть фундаментальное свойство живого.

Как могла возникнуть самоорганизующаяся система и какую обладающую свойствами клетки модель можно предложить? Бернал (Bernal, 1951) высказал предположение, что адсорбция органических молекул и последующий быстрый синтез (в присутствии катализатора) макромолекул могли происходить на поверхности частичек глины. Было показано, например, что випильные мономеры, адсорбировавшись на ламеллах (слоях) глины или между ними, полимеризуются. Весьма заманчиво предположить, что на определенных этапах тепловой эволюции Земли органические вещества концентрировались в осадочных слоях на границах раздела различных фаз; в этих слоях действительно были обнаружены органические вещества в виде агломератов, содержащих фосфолициды, которые могли играть роль граничных мембран. Радиация, колебания температуры, суточные изменения на поверхности Земли могли оказываться теми важными факторами, благодаря которым на этих граничных мембранах были созданы условия, необходимые для синтеза органических молекул, их полимеризации и агрегации в надмолекулярные структуры.

Роль матрицы при самовоспроизведении могли играть также вещества кристаллической природы — известно, что в процессе роста кристалла происходит последовательное присоединение молекул к поверхности (рис. 6.1 и 6.2). Кэйрнс-Смит (Cairns-Smith, 1971) рассмотрел формирование кристалла как процесс, моделирующий рост и организацию макромолекул в клетке.

Нужно упомянуть и о других модельных системах. Одна из них связана с феноменом Лизеганга. Окрашивая нервную ткань по используемой в гистологии методике Гольджи, Лизеганг (Liesegang, 1907) заметил, что окрашивание носит периодический характер. Позднее эти опыты были весьма подробно описаны и обсуждены Хеджесом (Hedges, 1932) и Стерном (Stern, 1954). Явление Лизеганга можно наблюдать, нанеся каплю 15%-ного раствора нитрата серебра на желатину, которая предварительно насыщена примерно 0,4%-ным раствором бихромата калия. Серебро медленно диффундирует в желатину и реагирует в ней с бихроматом калия, образуя окрашенный комплекс бихромата серебра. Образование этого комплекса в желатине носит волнообразный характер, в результате чего в прозрачном геле наблюдается ряд концентрических колец (границ раздела фаз) (рис. 6.3). Аналогичную систему образуют некоторые окрашенные соли в коллоидах или белках, например бихромат калия в желатине или сыворотке. При этом можно наблюдать, как на периферии капли начинают формироваться границы между разными фазами; далее появляются чередующиеся области быстрого и медленного проте-

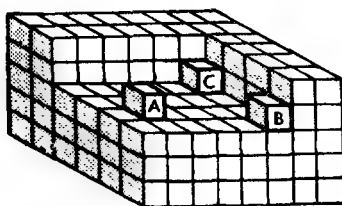


Рис. 6.1. Картина роста кристалла на кристаллической грани. Молекула А удерживается за счет контакта с одной поверхностью, В — с двумя, а С — с тремя такими поверхностями. Кристалл растет путем последовательного присоединения молекул.

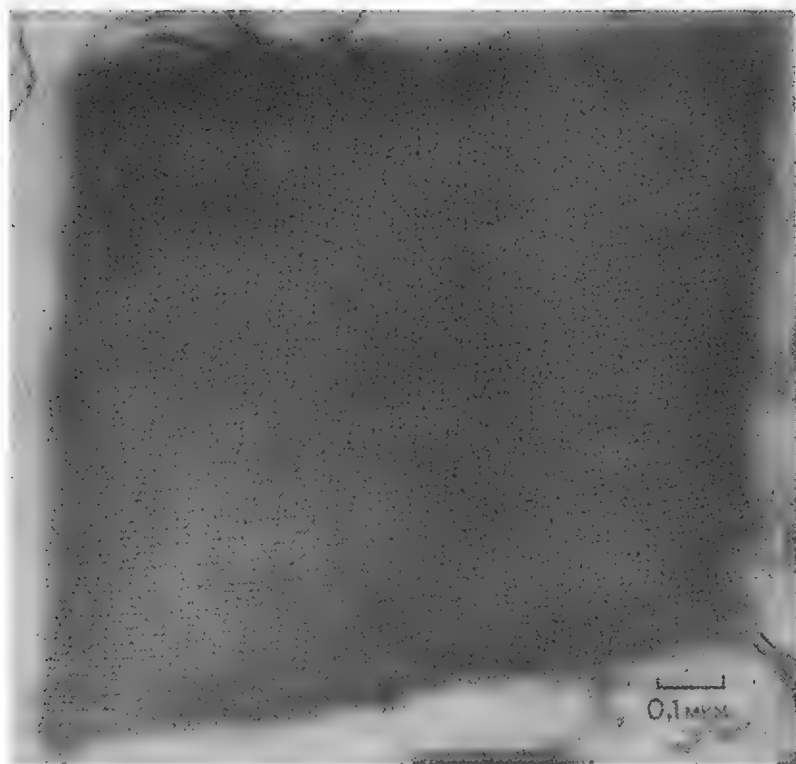


Рис. 6.2. Сечение кристалла, образуемого грибами *Phycomyces blakesleeanus*. Видна структура решетки. (Wolken, 1971.)

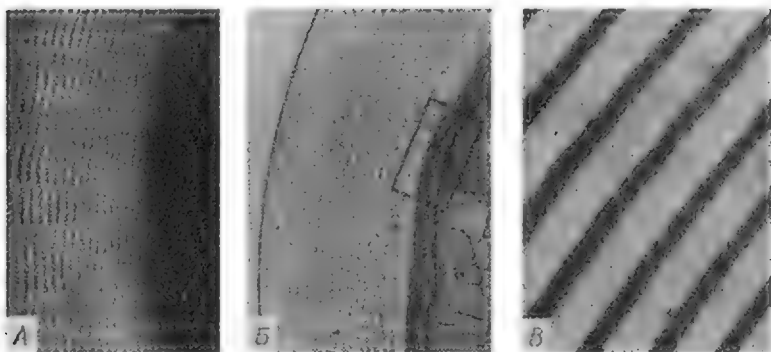


Рис. 6.3. Явление Лизеганга, наблюдаемое в световой микроскоп. Капелька нитрата серебра нанесена на пленку желатины, насыщенной бихроматом калия.

кания реакции, подобные изображенным на рис. 6.3. При образовании светочувствительного комплекса эта периодическая структура может меняться с изменением освещения. В обоих примерах вещество, по-видимому, проходит жидкокристаллическую фазу.

Другая модельная система связана с наличием волн в растворах; это явление изучал Уинфри (Winfree, 1972, 1973), который модифицировал реагент, впервые полученный Заикиным и Жаботинским (Заикин, Жаботинский, 1970). Смесь приготавливали, диспергируя реагент в воде, но более удобным оказалось получение геля реагента при смешивании последнего с равным объемом хроматографически очищенной двуокиси кремния. Сам реагент представлял собой смесь бромата натрия, бромиды натрия, малоновой кислоты и фенантролин-Fe(II)-сульфата. Смесь наливали в чашку Петри и освещали снизу. При этом наблюдалось распространение волн, проявляющееся в чередовании оранжевых [фенантролин-Fe(II)] и голубых [фенантролин-Fe(III)] областей. Образующиеся структуры напоминают жидкие кристаллы (рис. 6.4). Само же явление есть следствие распространения в жидкости фронта окислительно-восстановительной реакции. Ион металла (или ионный комплекс) катализирует окислительное декарбоксилирование кислоты броматом в водном растворе. Уинфри увидел сходство между такими окислительно-восстановительными явлениями и характером распространения потенциала действия по нервному волокну.

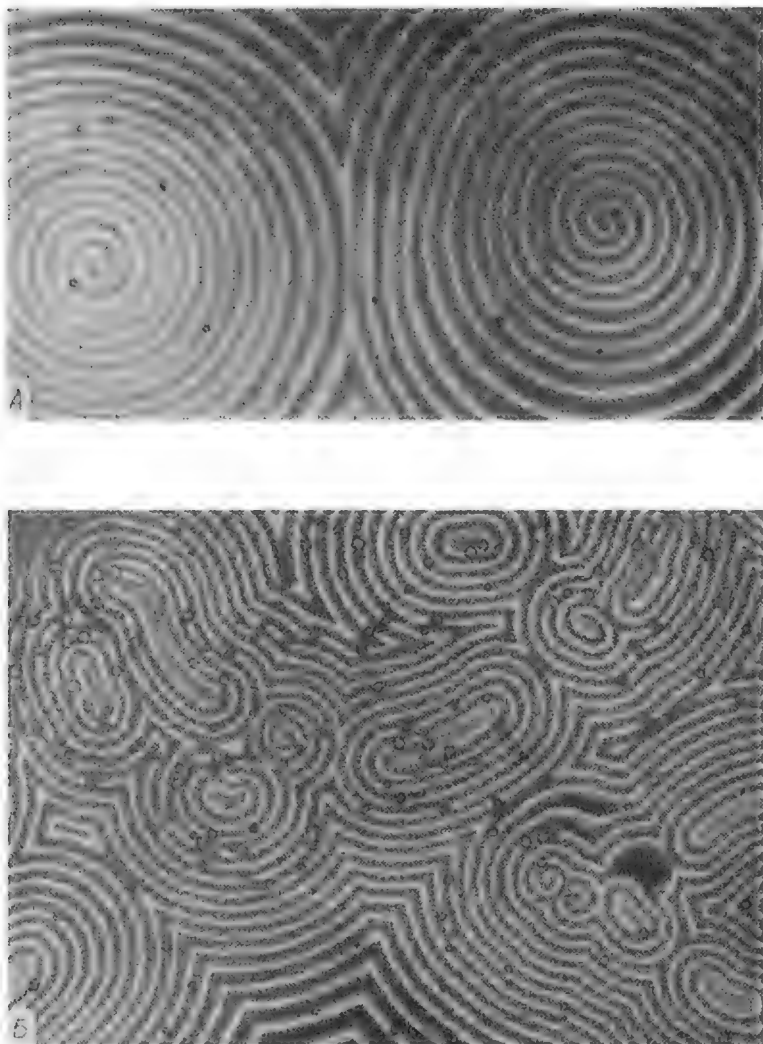


Рис. 6.4. Распространение фронта химической реакции в жидкости при комнатной температуре. Реагент Заикина и Жаботинского, модифицированный Уинфри (Winfree, 1973). Волны соответствуют окислительно-восстановительным потенциалам ионов металла, присутствующих в концентрациях, сравнимых с концентрациями катализаторов. Ион металла (или ионный комплекс) катализирует окислительное декарбоксилирование алифатической кислоты броматом в кислом водном растворе.

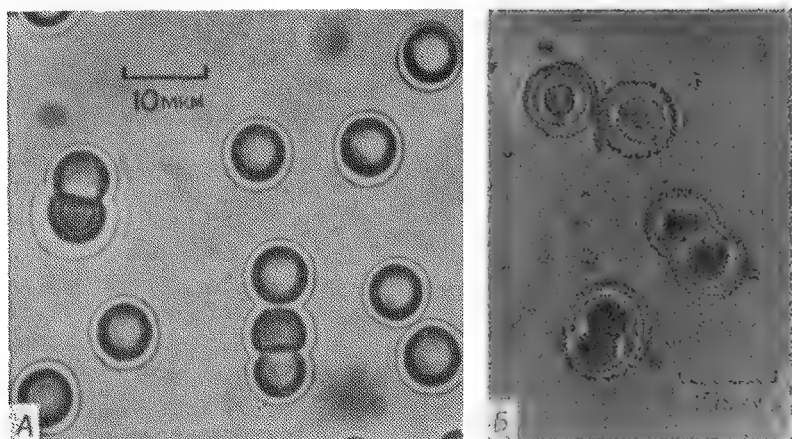


Рис. 6.5. Микросферы протеиноидов, полученные полимеризацией аминокислот по Фоксу (Fox, 1965). Любезно предоставлено Фоксом (Fox C. Institute of Molecular Evolution, University of Miami, Miami, Florida.)

IV. Модели клетки

Обратимся к двум моделям, более близким к клетке, чем предыдущие. Исследования таких моделей восходят к опытам Ледюка (Ledus, 1911), который получал структуры, напоминающие клетку, из разнообразных неорганических солей и органических соединений. Под влиянием этих опытов был выполнен целый ряд работ, авторы которых пытались создать модель живой клетки. Бунгенберг де Йонг (Bungenberg de Jong, 1936) исследовал коллоидные системы и изучал возможность образования соединений с большим молекулярным весом. Эти опыты вызвали интерес Опарина (Опарин, 1938), еще раньше пытавшегося найти динамическую коллоидную систему, которая могла бы моделировать поведение клетки. Одна из первых таких систем была получена путем смешивания желатины с гуммиарабиком в воде и нагревания смеси при 42°C до тех пор, пока не получался прозрачный раствор; были приготовлены и другие системы — из желатины, лецитина и ряда других веществ. Опарин сделал весьма важное наблюдение: при некотором критическом pH из раствора выпадали капельки, названные им «коацерватами». Тот факт, что образуются именно капельки или микросферы, а не слои, убедил Опарина в том, что коацерваты могут служить экспериментальной моделью клетки, и, опираясь на этот вывод, он продолжил свои исследования происхождения жизни.

Ряд экспериментов, основанных на идее о существовании до-биологической среды и посвященных синтезу сложных органических соединений из аминокислот, был выполнен в начале 60-х годов Фоксом. Эти опыты состояли в нагревании смеси аминокислот до температуры 160—200°C в течение нескольких часов в отсутствие воды в атмосфере азота. Смесь содержала аспарагиновую и глутаминовую кислоты и лизин (Fox et al., 1963). С помощью термической поликонденсации удалось получить сополимеры аминокислот, названные авторами *протеиноидами*. При анализе были идентифицированы 18 обнаруживаемых в белках аминокислот. Молекулярный вес протеиноидов лежал в диапазоне 3000—9000 в зависимости от условий проведения эксперимента. Интересно, что при охлаждении прозрачных растворов протеиноидов в горячей воде наблюдалось образование микросфер (рис. 6.5).

Диаметр протеиноидных микросфер (рис. 6.5) варьировал от нескольких микрон до 100 мкм; микросферы оказались довольно устойчивыми и, будучи приготовлены при определенных условиях, вели себя подобно живой клетке. Так, у них имелась клеточная мембрана, они могли почковаться, сливаться, увеличиваться в размерах и затем делиться, как бактериальные клетки.

Тем не менее коацерваты и протеиноидные микросферы весьма далеки по своим свойствам от живой клетки. Предоставленные самим себе, эти системы приходят в равновесие без какого-либо обмена энергией. Поэтому для того чтобы они могли служить моделью живой клетки, в них необходимо было ввести молекулы, обеспечивающие возможность протекания координированных обратимых (окислительно-восстановительных) реакций, которые в ответ на изменения окружающей среды производили бы внутреннюю перестройку, необходимую для стабилизации всей структуры. Внутри микросфер вводили светочувствительные красители, хлорофилл, ферменты и нуклеиновые кислоты. При этом модельные клеточные системы в какой-то степени стабилизировались и проявляли активность, моделирующую многие химические процессы, связанные с поведением живых клеток.

А. Молекулярное самоупорядочение

Жидкие кристаллы представляют собой интересную модель самовоспроизводящейся системы. Например поли- γ -бензил-L-глутамат в хлороформе образует при испарении большое число сферолитов (Robinson, 1956), которые, слипаясь, приводят к образованию двулучепреломляющего вещества, спонтанно ориентирующегося на границе раздела с воздухом. При наблюдении двулучепреломляющей структуры под микроскопом выявляется периодичность и упорядоченность спирального типа. Сферолиты (рис. 6.6), подобно протеиноидам (рис. 6.5), окружены мембраной

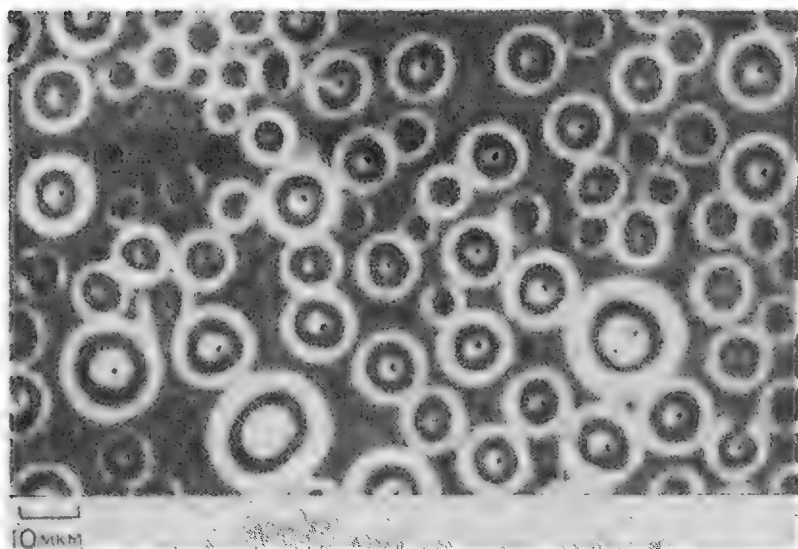


Рис. 6.6. Сферолиты при температуре, близкой к температуре перехода нематического жидкого кристалла в изотропную жидкость. Видно, что сферолиты находятся в динамическом переходном состоянии. Мелкие сферолиты сливаются с крупными, которые затем могут делиться.

и делятся, проходя фазу, в которой они имеют вид вытянутых сфероидов. Такую «самоориентацию» можно рассматривать как модель процесса образования ориентированных биологических структур из молекул (Filas, 1977; King, 1969; Robinson, 1966).

Многие молекулы, особенно вытянутые молекулы в растворах, самоорганизуются и ориентируются таким образом, что их длинные оси выстраиваются параллельно друг другу. Такое упорядочение может возникать в жидкости или в жидком кристалле. Жидкие кристаллы, для которых характерна одно- или двумерная упорядоченность, обладают способностью к самоорганизации и ориентации. Явление молекулярной упорядоченности в жидкостях известно с конца 20-х годов, но число экспериментальных работ, направленных на выяснение структуры этих жидкостей, весьма невелико.

Не так давно Брэди (Brady, 1973, 1974) исследовал агрегацию молекул алкилмоноиодидов и алкилмонобромидов в растворителе декалине (декагидронафталине) и обнаружил, что молекулы с алкановой цепью, содержащей 20 атомов углерода, располагаясь радиально, образуют сферические агрегаты радиусом 17 Å. Такое значение радиуса соответствует экспериментально установленному значению длины цепи молекулы в растворе, причем головки мо-

лекул располагаются на периферии структуры. В данной модели молекулы образуют агрегаты с концевыми группами на поверхности сфер (см. гл. 3). Если длины цепей примерно одинаковы, то диаметр сферы определяется длиной наибольшей молекулы. Более длинные молекулы переплетаются с более короткими так,

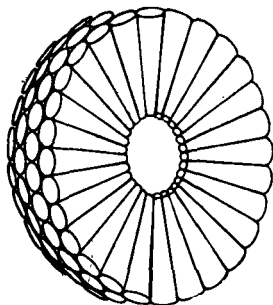


Рис. 6.7. Схематическое изображение структуры агрегата из длинных цепных молекул, образующегося, например, в случае галоидных алкилов. Представляет интерес расположение концевых групп (рассматриваются только алкильные цепи с поляризующимися головками).

что концевые группы последних также оказываются на периферии. Увеличение числа звеньев в цепи увеличивает притяжение между молекулами, причем не только из-за увеличения гибкости вследствие вращения вокруг $C - C$ -связей.

Морфология зависит от концентрации агрегатов растворенного вещества. В разбавленных растворах образуются кластеры сферических мицелл; для более концентрированных растворов характерна кубическая упаковка системы сферических агрегатов, среда становится вязкой и приобретает свойства изотропной жидкокристаллической фазы. В случае алкилиодидов иодидные концы длинных цепей располагаются на наружной поверхности сферы. На рис. 6.7 схематически изображена структура, образованная самоупорядоченными ориентированными длинными цепями молекул галоидных алкилов. Самоорганизующиеся молекулярные агрегаты, обычно встречающиеся в природе, образуют слоистые и гексагональные структуры (гл. 3).

Агрегация цепных молекул очень важна для химии жидкокристаллических структур, в частности она имеет большое значение при образовании мицелл (мыл и детергентов); но еще более важен этот процесс потому, что он может лежать в основе механизма формирования мембранных структур в клетках в живых организмах.

V. Замечания

Большое число органических молекул, присутствующих в живых клетках, синтезируется в окружающей среде, а синтез многих из них может быть осуществлен в лаборатории. Возникает вопрос: как происходит сборка этих молекул в мембраны и затем в организованные структуры, из которых в конечном счете образуется самовоспроизводящаяся живая клетка? Вопрос о структурной организации живой материи подробно рассмотрен в работах Тэнфорда (Tanford, 1973, 1978), Кэйрнс-Смита (Cairns-Smith, 1971), Кинга (King, 1969) и Моровица (Morowitz, 1967).

Следует отметить, что в поисках самоупорядочивающихся и воспроизводящихся структур, начиная с исследований Робинсона (Robinson, 1966), предполагалось, что системами, моделирующими такие структуры, могут служить жидкие кристаллы. Именно это обстоятельство мы и старались подчеркнуть. Но чтобы более глубоко понять свойства жидких кристаллов как основы субклеточных структур (и, следовательно, функциональных систем клетки), следует рассмотреть структурную организацию живых клеток.

ЛИТЕРАТУРА

- Beernal J. D. (1954). *The Physical Basis of Life*, Routledge and Kegan Paul, London.
- Bernal J. D. (1967). *The Origin of Life*, World Publ. Co., Cleveland, Ohio. [Имеется перевод: Бернал Дж. Возникновение жизни. — М.: Мир, 1969.]
- Bernard C. (1866). *Leçons sur les propriétés des tissus vivants*, Baillièrre et Fils, Paris.
- Bernard C. (1878). *Leçons sur les phénomènes de la Vie Communs aux animaux et aux végétaux*, Baillièrre et Fils, Paris.
- Brady G. W. (1973). Effect of length on the interaction of dissolved long chain molecules, *J. Chem. Phys.*, 58, 3542.
- Brady G. W. (1974). On the aggregation of dissolved alkane chain molecules, *Acc. Chem. Res.*, 7, 174.
- Bungenberg de Jong H. (1936). *The Coacervation*, Hermann, Paris.
- Cairns-Smith A. G. (1971). *The Life Puzzle*, Oliver and Boyd, Edinburgh.
- Calvin M. (1969). *Chemical Evolution*, Oxford Univ. Press, London and New York. [Имеется перевод: Кальвин М. Химическая эволюция. — М.: Мир, 1971.]
- Calvin M. (1975). *Chemical evolution*, *Am. Sci.*, 63, 169.
- Darwin C. (1859). *On the Origin of Species by Means of Natural Selection. or the Preservation of Favored Races in the Struggle for Life*. Murray London (republished by Modern Library, New York, 1936).
- Darwin C. (1892). Letter to Joseph Hooker, 1871. In: *The Autobiography of Charles Darwin and Selected Letters* (F. Darwin, ed.), p. 220, Appleton, New York (republished by Dover, New York, 1958).
- Filas R. J. (1977). Tactoidal shell defects in poly- γ -benzyl-D-glutamate liquid crystals, *J. Phys.*, 39, 49.
- Fox S. W. (1965). A theory of macromolecular and cellular origins, *Nature* (London), 205, 328.

- Fox S. W., Dose K.* (1972). *Molecular Evolution and the Origin of Life*, Freeman, San Francisco, California. [Имеется перевод: Фокс С., Дозе К. Молекулярная эволюция и возникновение жизни. — М.: Мир, 1975.]
- Fox S. W., Harada K., Woods K. R., Windsor C. R.* (1963). Amino acid compositions of proteinoids, *Arch. Biochem. Biophys.*, **102**, 439.
- Haldane J. B. S.* (1928). *Possible World*, Harper, New York.
- Haldane J. B. S.* (1954). *The Biochemistry of Genetics*, Macmillan, New York.
- Haldane J. B. S.* (1966). *The Causes of Evolution*, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York.
- Hedges E. J.* (1932). *Liesegang Ring and Other Periodic Structures*, Chapman and Hall, London.
- King L. J.* (1969). Biocrystallinity, *Bioscience*, **19**, 505.
- Leduc S.* (1911). *Mechanisms of Life*, London.
- Liesegang R. E.* (1907). The formation of layers during diffusion, *Z. Phys. Chem.*, **59**, 444.
- Miller S. L.* (1953). A production of amino acids under possible primitive earth conditions, *Science*, **117**, 528.
- Miller S. L.* (1955). Production of some organic compounds under possible primitive earth conditions, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2351.
- Miller S. L.* (1957). The mechanism of synthesis of amino acids by electric discharges, *Biochim. Biophys. Acta*, **23**, 480.
- Morowitz H. J.* (1967). Biological self-replicating systems, *Progr. Theoret. Biol.*, **1**, 38.
- Onapurn A. H.* (1938). *The Origin of Life* (S. Morgulis, transl.), Macmillan, New York (2nd ed., Dover, New York, 1953).
- Onapurn A. H.* (1968). *Genesis and Evolutionary Development of Life*, Academic Press, New York.
- Pasteur L.* (1860). De l'origine des ferments. Nouvelle expériences relatives aux générations dites spontanées, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **50**, 849.
- Pasteur L.* (1878). In: *Collected Works of Pasteur (Oeuvres de Pasteur)*, by Vallery-Rodot (1922—1939), Vols. I and II, Masson, Paris.
- Robinson C.* (1956). Liquid-crystalline structures in solution of a polypeptide *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 571.
- Robinson C.* (1966). The cholesteric phase in polypeptides and biological structures, *Mol. Cryst.*, **1**, 467.
- Stern K. H.* (1954). The liesegang phenomenon, *Chem. Rev.*, **54**, 79.
- Tanford C.* (1973). *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, Wiley, New York.
- Tanford C.* (1978). The hydrophobic effect and the organization of living matter, *Science*, **200**, 1012.
- Urey H.* (1952). *The Planets*, Yale Univ. Press, New Haven, Connecticut.
- Winfree A.* (1972). Spiral waves, *Science*, **175**, 634.
- Winfree A.* (1973). Scroll shaped waves of chemical activity in three dimensions *Science*, **181**, 937.
- Winfree A. T.* (1977). Spatial and temporal organization, in the Zhabotinsky Reaction, *Adv. Biol. Med. Phys.*, **16**, 115.
- Wolken J. J.* (1974). *Invertebrate Photoreceptors: A Comparative Analysis*, p. 147, Academic Press, New York.
- Заикин А., Жаботинский А.* (1970). Concentration wave propagation in two-dimensional liquid-phase self-oscillating system, *Nature (London)*, **225**, 535.

КЛЕТКИ И КЛЕТОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ

«...живые структуры — это в действительности жидкие кристаллы, или, точнее сказать, для живых клеток несомненно характерно *паракристаллическое* состояние».

Дж. Нидхэм (1950)

I. Введение

Согласно эволюционной теории, все формы жизни имеют общее происхождение и все современные формы жизни возникли из клеток. Различные клетки агрегировали к взаимной выгоде и специализировались, образуя многоклеточное растение или животное. Роберт Гук в 1665 г., используя простой микроскоп, пришел к убеждению, что клетка есть единица жизни и что она не может существовать без клеточной мембраны. Выяснение структуры клетки шло рука об руку с развитием оптики. Создание в 30-х годах прошлого столетия сложного микроскопа и его применение к исследованиям тканей растений и животных положили начало выявлению отдельных структур в составе клетки. Вслед за этим Рудольф Вирхов (Virchow, 1858) установил, что каждая клетка происходит от другой клетки. Это открытие ознаменовало возникновение науки о клеточных системах.

Дальнейшее развитие оптической системы микроскопа (создание фазовой, поляризационной, интерференционной и флуоресцентной микроскопии) позволило получить новые данные о структуре клетки. С появлением электронной микроскопии в начале 40-х годов нашего столетия, которая стала широко применяться в биологии, клетка предстала перед нами во всей ее ранее скрытой структурной сложности. В результате к настоящему времени электронная (в частности, сканирующая электронная) микроскопия вместе с методом оптической дифракции, рентгеноструктурным анализом, спектроскопией и другими аналитическими методами приблизили нас к возможности описания клеточных структур на молекулярном уровне.

Живая клетка — это сложная динамическая система; она окружена мембраной, в которой протекают различные энергетические процессы, жизненно необходимые для существования клетки, ее роста и воспроизведения.

Живые организмы можно подразделить на примитивные и

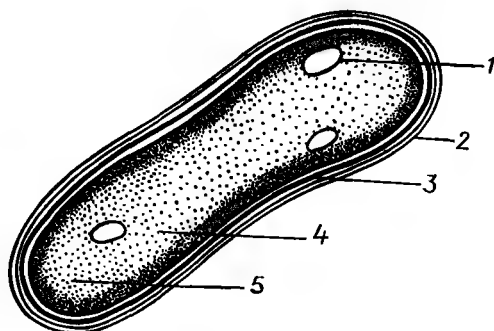


Рис. 7.1. Прокариота. Схематическое изображение бактериальной клетки. 1 — вакуоль; 2 — клеточная стенка; 3 — клеточная мембрана; 4 — рибосомы; 5 — цитоплазма.

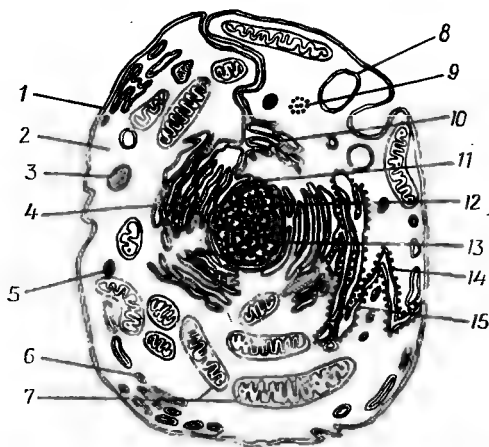


Рис. 7.2. Эукариота. Схематическое изображение животной клетки. 1 — клеточная (плазматическая) мембрана; 2 — цитоплазма; 3 — лизосома; 4 — эндоплазматический ретикулум (гладкий); 5 — хроматофор (гранула пигмента); 6 — трубочки; 7 — митохондрии; 8 — вакуоль; 9 — центриоль; 10 — аппарат Гольджи; 11 — ядерная мембрана; 12 — ядро; 13 — ядрышко; 14 — рибосомы; 15 — эндоплазматический ретикулум (шероховатый).

более высокоразвитые формы. Бактерии и сине-зеленые водоросли относят к примитивным организмам, поскольку в их клетках нет ограниченного мембраной ядра и их генетический материал распределен в цитоплазме¹. Такие организмы называют *прокарио-*

¹ Согласно последним данным, молекулы ДНК (генетический материал) в бактериях, по-видимому, связаны с белками и локализованы в определенных областях клетки. — *Прим. ред.*

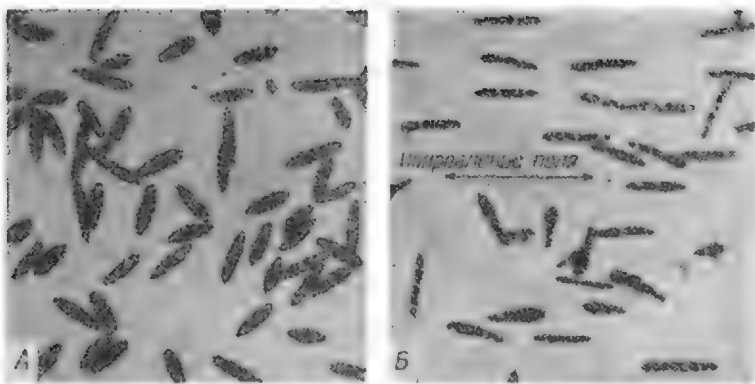


Рис. 7.3. *Euglena gracilis*. А. Беспорядочно плавающие на свету клетки. Б. Клетки, ориентированные в радиочастотном поле. (Wolken, 1967, р. 88.)

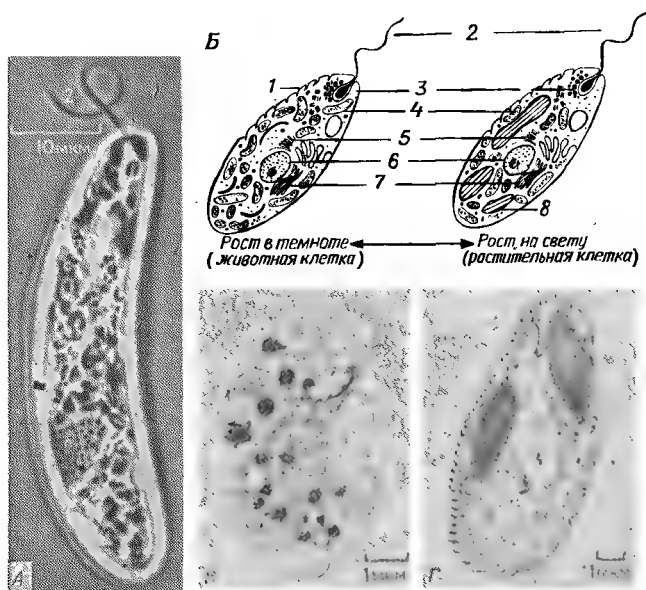


Рис. 7.4. *Euglena gracilis*. А. Клетка, выросшая на свету; сильное увеличение. Б. Схематическое изображение изменения строения клетки при переходе от роста в темноте к росту на свету. В. Поперечные разрезы клеток, выросших в темноте и на свету. (Wolken, 1971). 1 — пелликула, 2 — жгутик; 3 — стигма; 4 — митохондрии; 5 — аппарат Гольджи; 6 — ядро; 7 — эндоплазматический ретикулум; 8 — хлоропласт.

тически (рис. 7.1). Клетки более высокоразвитых организмов, содержащие окруженное мембраной ядро, митохондрии и другие ограниченные мембранами образования, называют *эукариотическими* (рис. 7.2).

Форма, размер и структурная организация клеток зависят от их окружения и функции. По своему поведению простейшие одноклеточные организмы отличаются от более высокоразвитых животных и растительных клеток, но для всех этих клеток характерны некоторые общие структурные особенности и во всех них протекают сходные биохимические процессы. Одноклеточные организмы реагируют на свет, на гравитационное и магнитное поля, на находящиеся поблизости предметы, а также на химические

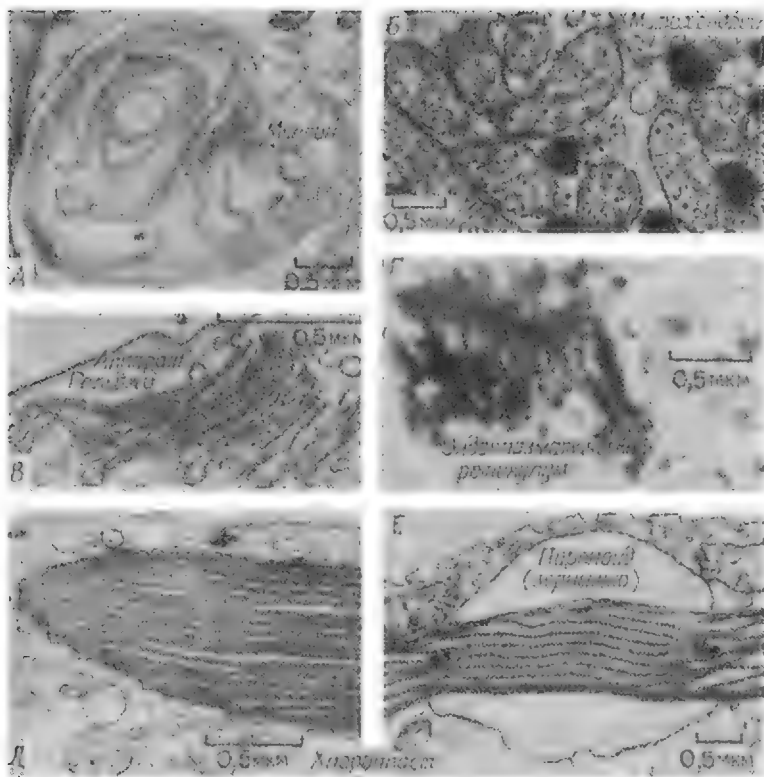


Рис. 7.5. Электронные микрофотографии различных органелл *Euglena gracilis*. А. Миелин. Б. Митохондрии. В. Аппарат Гольджи. Г. Эндоплазматический ретикулум. Д. Хлоропласт. Е. Хлоропласт, связанный с пиреноидом (центром синтеза крахмала). (Wolken, 1975, p. 54)

изменения в окружающей среде. Чем это можно объяснить? В 1866 г. Клод Бернар (Claude Bernard, 1866) отметил, что реакция на внешние воздействия — *раздражимость* — есть характерное свойство живого. Он связал это свойство с тем обстоятельством, что органическое вещество в клетке организовано весьма специальным образом и что именно это позволяет клетке «различать» физические и химические изменения в окружающей среде. Если даже простейшие клетки могут «чувствовать» свое окружение, то что можно сказать о развитии сенсорных систем клеток растений и животных, стоящих на более высоких ступенях эволюции? Как организмы простейшие формы лишены какой-либо четко выраженной структуры, аналогичной нервной системе. Каким же типом надмолекулярной организации мембран и рецепторов они должны обладать, чтобы «чувствовать» изменения в окружающей среде и вести себя как единый организм?

Один из одноклеточных организмов, который будет использован нами как модель для иллюстрации структуры клеток, — простейшая жгутиковая водоросль *Euglena gracilis* (рис. 7.3). Строение *Euglena* и протекающие в ней химические процессы коренным образом меняются в зависимости от того, растет она на свету или в темноте (Wolken, 1967). Когда *Euglena* растет на свету, в ней формируются хлоропласты и осуществляется фотосинтез, как в растениях, если же она находится длительное время в темноте, хлоропласты, а, следовательно, и способность к фотосинтезу утрачиваются. В этих условиях *Euglena* получает энергию за счет химического синтеза — процесса, типичного для всех животных клеток. Способность адаптироваться к свету или к темноте полностью обратима (если только не произошло мутаций). Адаптация «свет (фотосинтез) ↔ темнота (химический синтез)» сопровождается изменением химических процессов, протекающих в этом организме, и его строения (рис. 7.4). Мутации, приводящие к образованию нефотосинтезирующих клеток *Euglena*, легко вызвать изменением физических условий в окружающей среде, например повышением температуры роста до 37°C, повышением давления, действием ультрафиолетового света или ионизирующего излучения.

Субклеточные структуры *Euglena* — типичные органеллы, характерные для многих животных и растительных клеток: это хлоропласты, жгутики, ядро, митохондрии, эндоплазматический ретикулум и аппарат Гольджи (рис. 7.4 и 7.5).

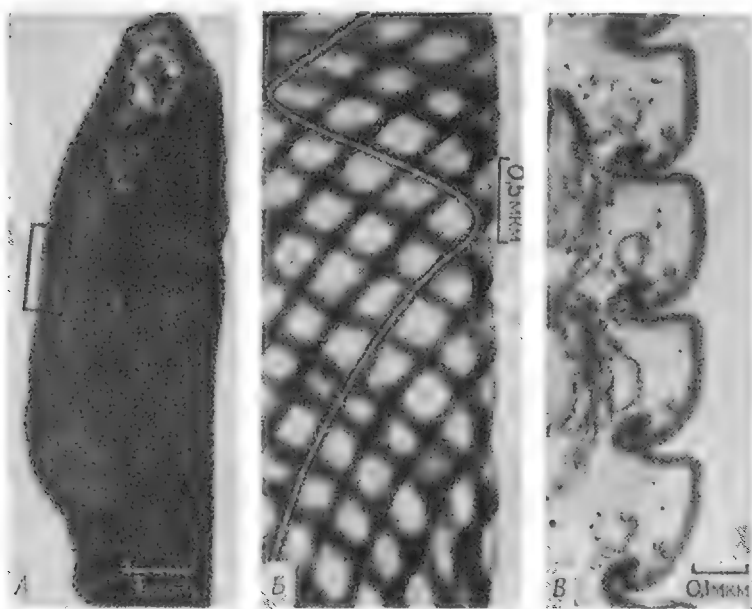


Рис. 7.6. Экзоскелет, или пелликула, *Euglena*. А. Тень, полученная после воздействия на клетки ультразвуком. Б. Часть А при большем увеличении; видно спиральное расположение гребней пелликулы. В. Электронная микрофотография, на которой видна двойная мембрана стенки гребней пелликулы.

II. Структуры

А. Экзоскелет

У некоторых клеток помимо клеточной мембраны есть защитная оболочка — экзоскелет, или пелликула — наружная стенка, окружающая клетку. Экзоскелет (или пелликула) *Euglena* давно интересовал биологов в связи с характерным для этого организма клеточным движением, носящим название эвгленоидного движения.

Пелликула — это мембранная структура с такой организацией и сочленением элементов по всей ее поверхности, которые позволяют организму вытягиваться и сокращаться. Это дает возможность предположить, что пелликула в чем-то сходна с мышечным волокном. Хотя химический анализ пока не выявил наличия в пелликуле белков мышечного типа, в изолированном веществе пелликулы были обнаружены белки и липиды. Имеющиеся дан-

ные свидетельствуют о том, что основным структурным компонентом пелликулы является полисахарид хитин (см. рис. 5.11).

При исследовании с помощью светового и электронного микроскопов в пелликуле выявляются полосы, идущие по поверхности клетки по винтовой линии (рис. 7.6, А, В). Электронная микроскопия среза клетки показывает, что пелликула состоит из переплетенных волокон и мембран, обвивающих клетку по левой спирали. В этой структуре обнаружена также система полужестких колец, чередующихся со слоями гибкой мембраны (рис. 7.6, В). Изучение большого числа *Euglena* в различных состояниях растяжения и сжатия создает впечатление, что в структурном отношении она очень похожа на складывающийся стакан.

Такая винтовая структура волокон хитина в пелликуле указывает на ее сходство с кутикулой членистоногих и с оболочкой асцидий (*Ciona intestinalis*). Аналогия между этими структурами и холестерическими жидкими кристаллами подробнее рассмотрена в гл. 9 в связи с обсуждением строения роговчатой линзы сложного глаза членистоногих.

Б. Клеточная мембрана

Прежде чем обсуждать структурные детали специфических мембран, рассмотрим строение клеточной мембраны, поскольку она очень важна для сохранения целостности клетки.

Клеточная мембрана отделяет содержимое клетки от окружающей среды. Она обладает свойствами селективности, что обуславливает избирательную диффузию через нее ионов и газов. Ранее клеточную мембрану рассматривали как пассивный барьер, препятствующий диффузии. В настоящее же время считают, что она играет активную роль в транспортных процессах, при переносе энергии и информации в клетку и из нее.

Структура биологических мембран определяется физико-химическими свойствами липидов и белков. Суммарное содержание липидов в типичной мембране превышает 30% (табл. 7.1). Липиды обладают уникальным свойством образовывать моно-и бимо-

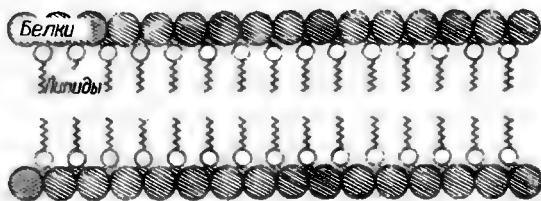


Рис. 7.7. Клеточная мембрана. Схематическое изображение двойного слоя.

лекулярные слои (см. рис. 5.6). Эта особенность связана с наличием в их молекулах гидрофильных (водорастворимых) групп на одном конце и гидрофобных (жирорастворимых) — на другом.

Таблица 7.1

ЛИПИДНЫЙ СОСТАВ МЕМБРАН^{1,2}

	Мембраны животных клеток				Мембраны бактериальных клеток	
	миелин	эритроцит	митохондрия	микросома	<i>Azotobacter agilis</i>	<i>Escherichia coli</i>
Холестерин	25	25	5	6	0	0
Фосфатидилэтаноламин	14	20	28	17	100	100
Фосфатидилсерин	7	11	0	0	0	0
Фосфатидилхолин	11	23	48	64	0	0
Фосфатидилинозит	0	2	8	11	0	0
Сфингомиелин	6	18	0	0	0	0
Цереброзид	21	0	0	0	0	0

¹ Данные взяты частично из работы Korn (1966).

² Все значения даны в процентах.

Клеточная мембрана представляет собой двойной слой белков и липидов. Липидный слой состоит из стерина (таких, как холестерин) и фосфолипидов. Для каждого типа мембран характерен свой уникальный набор белков, необходимых для функционирования данной мембраны. Представленная на рис. 7.7 схема молекулярной структуры клеточной мембраны была предложена Даниелли и Дэвсоном (Danielli, Davson, 1935); эту структуру называют *элементарной мембраной*. Согласно этой схеме, слои функциональных белков адсорбированы на поверхности липидного слоя. Недавние электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования подтвердили это положение: клеточная мембрана имеет двуслойную структуру толщиной около 80 Å; толщина каждого

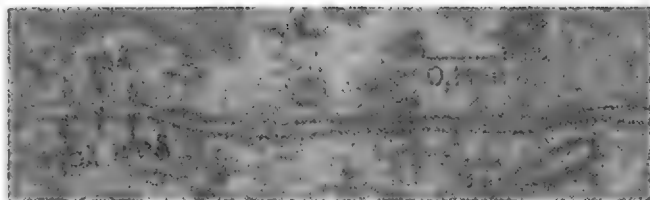


Рис. 7.8. Электронная микрофотография клеточной мембраны.

сложения — примерно 40 Å (рис. 7.8). Как встроены в двойной слой ферменты и другие белки, пока не ясно; более детально мы попытаемся рассмотреть строение мембран в гл. 11.

В. Цитоплазма

В цитоплазме клетки содержатся разнообразные белковые и липидные макромолекулы. Примерно 20—30% сухого вещества цитоплазмы приходится на долю белков, способных к образованию нитей. У прокариот нет структурных единиц, ограниченных мембранами (рис. 7.1). Эукариотические же клетки такие структуры имеют; они называются органеллами и выполняют специфические функции. Используя метод дифференциального центрифугирования, можно разделить органеллы и частицы цитоплазмы клеток в соответствии с их плотностью. Это позволяет изолировать органеллы и исследовать их биохимические свойства разными химическими и физическими методами. Хотя многое об этих органеллах известно, их молекулярная структура и протекающие в них химические процессы исследованы далеко не полностью. Точно известно, что все они являются мембранными структурами.

Г. Ядро

Наиболее загадочное тело в эукариотической клетке — это ядро, отделенное от цитоплазмы ядерной мембраной (рис. 7.9). В центре ядра находится большое яйцевидное ядрышко. В ядре может содержаться несколько и даже много ядрышек, а также большое количество гранулированного вещества.

Во время митоза в клетках можно видеть хромосомы (рис. 7.10), в состав которых входят ДНК (генетический материал) и РНК (см. рис. 5.10).

Д. Митохондрии

Митохондрии — наиболее многочисленные цитоплазматические органеллы. В них содержатся дыхательные ферменты клетки. По своему строению митохондрии *Euglena* не сильно отличаются от митохондрий растительных или животных клеток (рис. 7.11). От 40 до 50% сухого веса митохондрий приходится на долю липидов (в основном фосфолипидов). Согласно результатам химического анализа липидов, наиболее велико содержание фосфатидилэтаноламина, фосфатидилхолина и холестерина (табл. 7.1).

Исследование строения митохондрии под электронным микроскопом выявляет у нее две мембраны — наружную и внутреннюю. На внутренней стороне последней выступает система гребней — так называемых *крист*. Предполагается, что в эти кристы встроены



Рис. 7.9. Поперечный разрез *Daphnia pulex*. Видны клеточная мембрана (1), ядро (2), ядерная мембрана (3), ядерышко (4), митохондрии (5), миелин (6), центриоли (7) и рибосомы (8) в цитоплазме. Ср. с рис. 7.2.

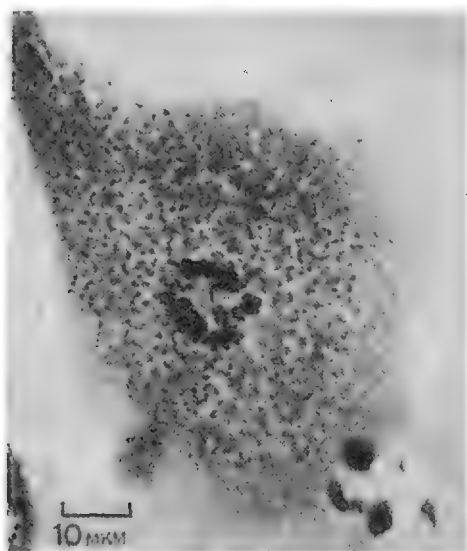


Рис. 7.10. Клетка в культуре ткани, находящаяся в стадии деления — митоза. Видны разделяющиеся хромосомы. (Wolken, 1966.)

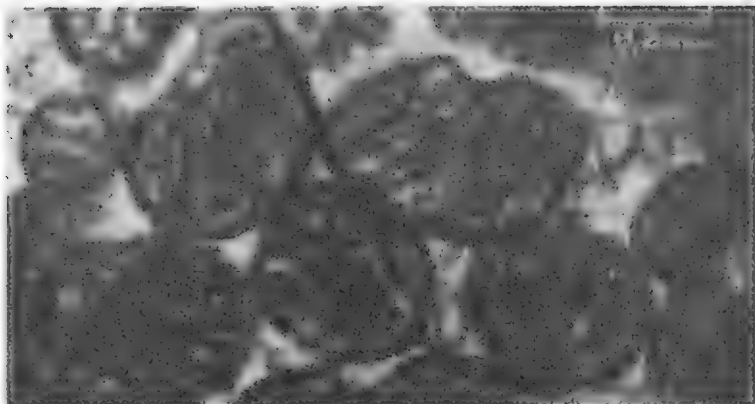


Рис. 7.11. Митохондрии во внутреннем членике палочки из сетчатки лягушки. (Wolken, 1966.)

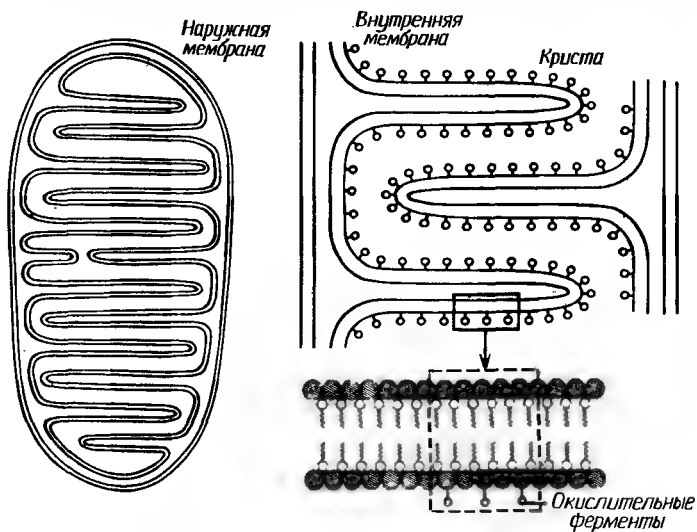


Рис. 7.12. Модель митохондрии.

ны окислительные ферменты митохондрии. Внутренняя мембрана состоит из ансамбля плотно упакованных повторяющихся единиц, которые и представляют собой преобразователи энергии. Основной процесс преобразования энергии, протекающий в митохондриях, — это окислительное фосфорилирование (Lehninger, 1965), в котором перенос электронов сопряжен с синтезом адено-

зинтрифосфата (АТР). Строение митохондрии схематически изображено на рис. 7.12. Лучше всего ее представлять как образование из двойного слоя липидов и белков.

Интересное явление, относящееся к строению митохондрии, было отмечено Грином и Янгом (Green, Young, 1971). Внутренняя мембрана митохондрии претерпевает фазовое превращение, переходя из ламеллярной конформации в закрученную, и этот переход можно связать с тем, в каком состоянии находится митохондрия — в высоко- или низкоэнергетическом. Эти эксперименты подтвердили предположение о том, что высокоэнергетическая закрученная конформация действительно участвует в процессе окислительного фосфорилирования. Известно, что в жидких кристаллах происходит превращение ламеллярной структуры в закрученную. Однако связан ли указанный выше структурный переход в митохондриях с жидкокристаллическим состоянием и с функциональной биохимией, пока не ясно.

Е. Эндоплазматический ретикулум и аппарат Гольджи

Эндоплазматический ретикулум представляет собой систему мембран (рис. 7.2, 7.5, Г и 7.13). Впервые эту сложную цитоплазматическую систему пузырьков и трубочек удалось наблюдать с помощью электронного микроскопа. Электронно-микроскопические исследования показали, что элементы системы, вероятно,

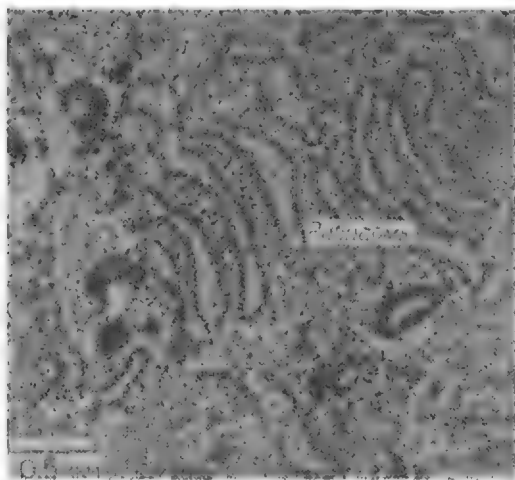


Рис. 7.13. Рибосомы, связанные с эндоплазматическим ретикулумом. Разрез клетки в культуре ткани быка.

образуют единую сеть. С этой системой прямо связаны рибосомы, в которых осуществляется синтез белка на РНК. Еще одним скоплением мембран с многочисленными пузырьками является аппарат Гольджи (рис. 7.5, В).

Ж. Миелин

В клетке имеется множество мембранных структур. Одна из них, которую называют миелиновыми фигурами, состоит из фосфолипидных концентрических слоев (мембран) (рис. 7.5, А и 7.9). Считается, что миелиновые фигуры представляют собой жидкокристаллические структуры (Stewart, 1974). Фосфолипиды, образующие наблюдаемые в клетке миелиновые фигуры (рис. 5.7), были использованы как модель при изучении структуры клеточных мембран. В миелинизированных нервах аксоны окружены оболочками (рис. 10.4—10.7), построенными из большого числа бимолекулярных липидных слоев и белковых молекул.

3. Реснички и жгутики

Реснички и жгутики — это простейшие органы движения, с помощью которых клетки перемещаются. Если клетка покоится, то движение ресничек перемещает окружающую среду. В клетках тканей высших животных некоторые видоизмененные жгутики или реснички выполняют сенсорные функции.

У *Euglena* жгутик является эффектором, предназначенным для передвижения (рис. 7.4). Его длина составляет примерно 30 мкм, а диаметр — около 0,3 мкм. К жгутику прикреплены бичевидные реснички, называемые *мастигонемами*, а сам жгутик состоит из большого числа сегментов. Жгутик построен из нескольких нитей (аксоном), погруженных в матрикс и покрытых мембраной. Всего имеется одиннадцать элементарных нитей, девять из них (сдвоенные микротрубочки) находятся на периферии, а две иногда располагаются вдоль оси жгутика (рис. 7.14 и 7.15). Такая организация носит название «структура 9+2»; она свойственна всем подвижным клеткам и встречается в самых разнообразных растительных и животных клетках, имеющих жгутики или реснички, — от бактерий до сперматозоидов человека.

Микротрубочки всех жгутиков и ресничек эукариот состоят из белка *тубулина*. У прокариот жгутики и реснички устроены проще. Они небольшие, состоят из одной нити и образованы сходным с тубулином белком *флагеллином*. Электронно-микроскопические исследования бактериальных жгутиков показывают, что они построены из глобулярных субъединиц и что субъединицы образуют спиральные структуры, разные для разных типов исследованных бактерий. Согласно данным рентгеноструктурного анали-

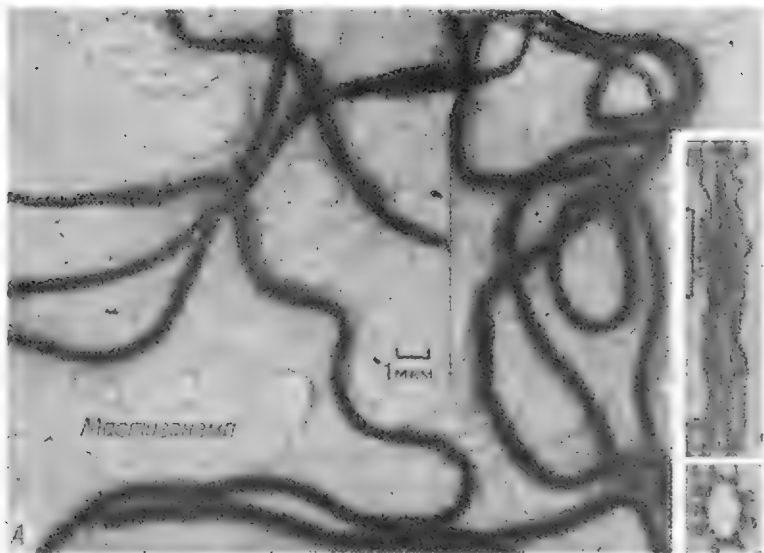


Рис. 7.14. А. Жгутик, изолированный из *Euglena*, не разрезанный, но фиксированный четырехокисью осмия (OsO_4). Б. Продольное сечение жгутика. В. Поперечное сечение жгутика.

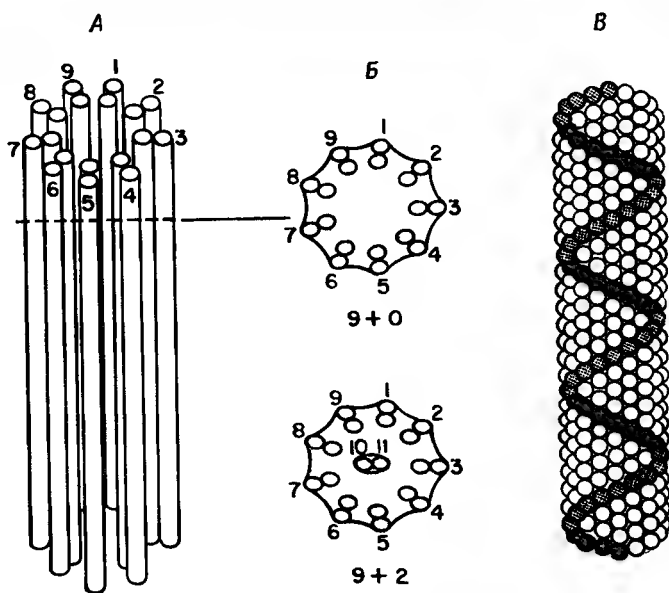


Рис. 7.15. А. Схематическое представление строения жгутика (оно верно также для реснички и центриоли). Б. Поперечное сечение структур микротрубочек, организованных по схеме «9+0» и «9+2». В. Белок флагеллин, уложенный в спираль.

за и других методов, бактериальный флагеллин имеет спиральную структуру (рис. 7.15, В; см. также рис. 5.2). Все эти данные позволили Астбери предположить, что бактериальный жгутик можно рассматривать как «мономолекулярную мышцу».

В основании жгутиков и ресничек у всех эукариот находится отчетливо видимое образование из микротрубочек — так называемое *базальное тельце*. Строение базального тельца идентично строению центриолей — структур, расположенных у противоположных полюсов ядер эукариотических клеток. Центриоли обнаружены почти во всех клетках животных, в клетках многих эукариотических водорослей, у большинства высших растений, но не у грибов. Центриоли особенно четко видны при митозе.

Центральная пара микротрубочек в базальном тельце и центриолях отсутствует, так что их структура соответствует схеме «9+0». Если у клетки имеются митотические центриоли, то часто при дифференцировке клеток на центриолях, оставшихся от предыдущих клеточных делений, образуются выросты, которые превращаются в жгутики или реснички. Таким образом, центриоли не только идентичны по структуре базальному тельцу, но и могут в него превратиться.

Систему микротрубочек (состоящих из белка тубулина) представляет собой и митотическое веретено — структура, образующаяся между центриолями во время клеточного деления. И с эволюционной, и со структурной точек зрения интересно, что в клетках всех типов широко распространены микротрубочки, которые к тому же все должны иметь одинаковую — жидкокристаллическую — структуру.

И. Кристаллы

В цитоплазме клеток присутствуют вакуоли, хроматофоры (пигментные тельца), гранулы, кристаллы и другие клеточные включения. Кристаллы (или паракристаллы) образуются во многих клетках — растительных и животных (рис. 6.2). Их находят также в клетках половых желез, сердца и других органов старых животных. Выделенные кристаллы при анализе оказываются в основном белками; иногда они содержат пигменты. В последнее время к таким кристаллам, обнаруженным в клетках бактерий, грибов, растений, простейших и животных, проявляется большой интерес, поскольку их функциональная роль совершенно не ясна.

К. Рецепторы

В процессе эволюции у клеток сформировалось множество рецепторов — фоторецепторы, обеспечивающие фототропизм, фото-

таксис, фотосинтез и зрительную рецепцию, и ряд других рецепторов, реагирующих на различные внешние воздействия.

По своему происхождению рецепторы вполне могут быть связаны с ресничками, жгутиками или даже с самой клеточной мембраной, поскольку они являются дифференцированными структурами клетки.

Строение различных рецепторов (в частности, хлоропластов и зрительных фоторецепторов), а также эффекторов, мышц и нервных клеток рассмотрено в гл. 8—10. Мы надеемся, что такое рассмотрение позволит выявить связь между их структурой и функцией, а также установить их сходство с жидкокристаллическими системами.

III. Замечания

Мы знаем слишком мало о твердом и жидком состояниях вещества, но еще меньше нам известно об этих состояниях в живой клетке. Исследование структуры клеток показывает, что они представляют собой очень сложные системы макромолекул, организованных в различные тела, или «органеллы», которые выполняют в клетке специфические функции. Эти органеллы состоят из мембран, молекулярная организация которых, как и в случае клеточной мембраны, лучше всего представляется в виде двойного липидного слоя, с которым связаны белки (рис. 7.7).

Хотя в понимании биохимии и структуры клетки удалось достичь заметных успехов, мы все еще не располагаем ее полным описанием. Однако мы надеемся, что по мере дальнейшего исследования растительных и животных клеток на молекулярном уровне нам удастся понять основные структурные соотношения для всех живых клеток.

Если попытаться провести здесь хоть какую-то аналогию между нашими представлениями о живой клетке и о жидких кристаллах, то можно сказать, что неотъемлемые свойства живой клетки — их подвижность и структурная упорядоченность — присущи и жидким кристаллам, совмещающим в себе подвижность жидкости и структурную упорядоченность твердого тела.

ЛИТЕРАТУРА

- Bernard C. (1866). *Leçons sur les propriétés des tissus vivants*, Baillière et fils, Paris.
- Danielli J. F., Davson H. (1935). A contribution to the theory of permeability of thin films, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 5, 495.
- Green D. E., Young J. A. (1971). Energy transduction in membrane systems, *Am. Sci.*, 59, 92.
- Korn E. D. (1966). Structure of biological membranes, *Science*, 153, 1491.

- Lehninger A. L.* (1965). Bioenergetics, p. 222, Benjamin, New York.
- Needham J.* (1950). Biochemistry and Morphogenesis, Cambridge Univ. Press, London and New York.
- Stewart G.T.* (1974). In: Liquid Crystals and Plastic Crystals (G. W. Gray and P. A. Winsor, eds.), Vol. 1, p. 308ff, Ellis Horwood Ltd., Chichester, London.
- Virchow R.* (1858). Die Cellularpathologie in Ihrer Begründung auf Physiologische und Pathologische Gewebelehre, Hirschwald, Berlin.
- Volken J. J.* (1966). Vision: Biochemistry and Biophysics of the Retinal Photoreceptors, pp. 59, 83, Thomas, Springfield, Illinois.
- Volken J. J.* (1967). Englema, 2nd, ed., Appleton, New York.
- Volken J. J.* (1971). Invertebrate Photoreceptors: A Comparative Analysis, p. 22, Academic Press, New York.
- Volken J. J.* (1975). Photoprocesses, Photoreceptors and Evolution, Academic Press, New York.

Глава 8

ФОТОРЕЦЕПТОРНЫЕ СТРУКТУРЫ: ХЛОРОПЛАСТ

Одна из основных особенностей живого состоит в способности отвечать на изменения в окружающей среде — стимулы, например реагировать на гравитационное поле, на свет, температуру, прикосновение, звук и химический состав среды. У клеток имеются разнообразные специализированные рецепторы — фоторецепторы, обеспечивающие фототропизм, фототаксис, фотосинтез и зрительную рецепцию, а также другие рецепторы, реагирующие на все указанные выше воздействия. Рецепторы могут не только улавливать, хранить и переносить энергию, но и преобразовывать ее, например превращать световую энергию в химическую, механическую и электрическую, т. е. выполнять функции преобразователей энергии.

Информация, которой мы располагаем о клетке и о свойствах жидких кристаллов, позволяет рассмотреть строение этих специализированных рецепторов в связи с их функцией. Мы уже отмечали, что рецепторы — это клеточные органеллы, и что все органеллы в клетке построены с участием мембран. Таким образом, ключевая проблема, касающаяся рецепторов, состоит в установлении их строения, идентификации рецепторных молекул и определении их ориентации относительно рецепторных мембран.

Фотопроцессы настолько существенны для жизни на Земле, что солнечная энергия, с тех пор как живые клетки начали ее использовать (например, для фотосинтеза), стала важным фактором эволюции. Поэтому прежде, чем обсуждать зрительные рецепторы и другие фоторецепторные структуры, стоит остановиться на строении хлоропласта — фоторецептора, предназначенного для фотосинтеза.

I. Строение хлоропласта и фотосинтез

Основным светопоглощающим пигментом фоторецепторов, играющим центральную роль в процессах улавливания света фотосинтезирующими клетками, является хлорофилл (рис. 5.12). Остатки хлорофилла в составе комплекса пигмент — белок присутствуют в клеточной мембране синне-зеленых водорослей и в мембранах хлоропласта — фоторецепторной структуры, в которой осуществляется фотосинтез.

Основу молекулы хлорофилла (эмпирическая формула $C_{55}H_{12}O_5N_4Mg$) составляет циклический тетрапиррол. В центре макроциклической структуры находится ион магния (рис. 5.12 и 8.1). Хлорофилл может быть представлен многими изомерными формами, из них хлорофилл *a* и хлорофилл *b* обнаружены во всех высших растениях. Хлорофилл *a* отличается от хлорофилла *b* наличием метильной ($-CH_3$) группы у третьего атома углерода; у хлорофилла *b* в этом положении находится формильная ($-CHO$) группа, т. е. хлорофилл *b* является альдегидом хлорофилла *a* (рис. 8.1). Хлорофиллы *a* и *b* имеют разные спектры поглощения и обладают разной растворимостью. Хлорофилл *a* содержится во всех зеленых растениях, папоротниках, лишайниках, зеленых водорослях и эвгленоидах. Другие изомеры хлорофилла — *c*, *d* и *e* — найдены в диатомовых и бурых водорослях, у динофлагеллят и ряда других простейших. Хлорофилл *c*, не содержащий фитольной цепи, растворим в смеси спирта с водой. Хлорофилл *d* считается продуктом окисления хлорофилла *a*, в котором винильная группа в положении 2 окислена до формильной. Вместе с хлорофиллом *a* он присутствует в большинстве красных водорослей. Хлорофилл *e* (вместе с хлорофиллом *a*) обнаружен в малых количествах в золотистых водорослях (Wolken, 1975).

Бактериохлорофилл — единственный хлорофилл в фотосинтезирующих пурпурных бактериях. Он отличается от хлорофилла *a* тем, что винильная группа в положении 2 заменена в нем на ацетильную группу, а также тем, что содержит два лишних атома водорода в положениях 3 и 4 (рис. 8.1).

Семена и этиолированные (выросшие в темноте) растения не содержат хлорофилла, однако на свету такие растения зеленеют. Вещество, ответственное за эту реакцию, — предшественник хлорофилла *протохлорофилл* (рис. 5.12). Протохлорофилл отличается от хлорофилла отсутствием двух атомов водорода в положениях 7 и 8 в порфириновой части молекулы. Таким образом, это продукт окисления хлорофилла *a*.

Химический анализ хлоропластов показывает, что в расчете на сухой вес они содержат от 35 до 55% белка, от 18 до 37% липидов (в основном это моно- и дигалактозилдиглицериды и

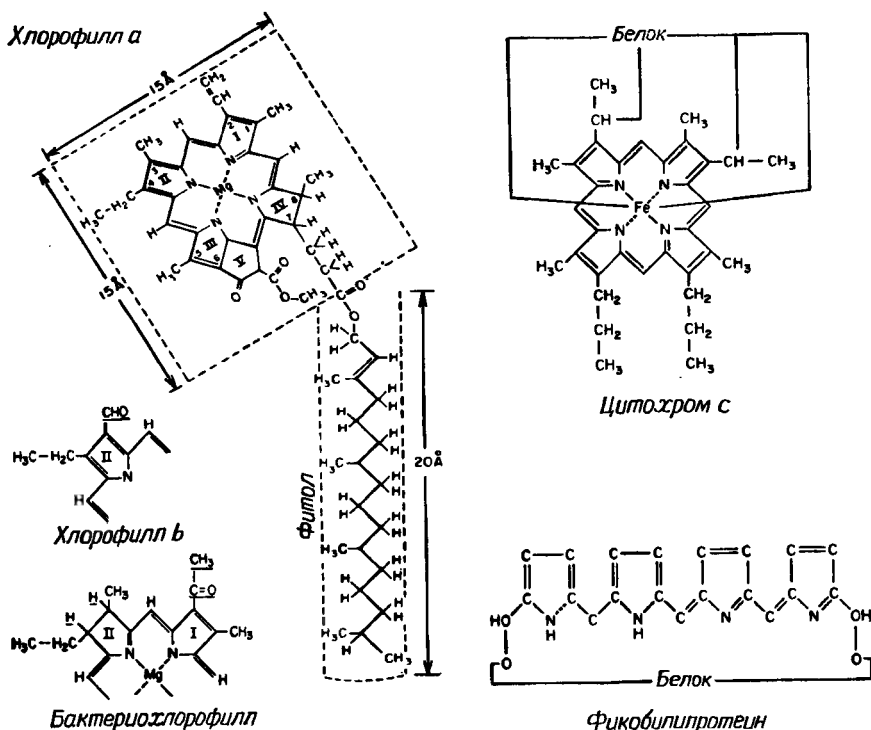


Рис. 8.1. Структурные формулы хлорофилла а, хлорофилла b, бактериохлорофилла, цитохрома с и фикобилипротеина.

фосфолиниды), пигменты, около 6% хлорофилла, 2% каротиноидов, а также от 5 до 8% неорганического вещества.

Основным фосфолипидом у фотосинтезирующего организма *Euglena gracilis* является фосфатидилэтаноламин. Суммарное содержание липидов у растущих на свету фотосинтезирующих клеток *Euglena* составляет 13,7%, а у растущей в темноте *Euglena* — 9,1% (табл. 8.1). Возникает вопрос, с чем связано это изменение: с синтезом хлорофилла, с образованием хлоропластов или с самим процессом фотосинтеза? Интересно отметить, что полученные при термообработке мутанты, неспособные к восстановлению фотосинтеза на свету, содержат только 7,8% липидов. Далее, если экстрагировать липиды из хлоропластов, фотохимические процессы подавляются. Все это свидетельствует о том, что липиды есть нечто большее, чем просто структурная часть хлоропластов.

Таблица 8.1

СОСТАВ *EUGLENA GRACILIS* ПРИ РОСТЕ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ¹

Продукт	Фотосинтез		Химический синтез	
	рост на свету, %	рост в темноте, %	мутант (НВ): рост на свету при 37°C, %	
Белок	69,3	36,3	48,1	
Липиды	13,7	9,1	7,8	
α -Линоленовая кислота ²	7,8	0,6	—	
Углеводы	7,0	46,6	36,6	
Минеральные остатки .	10,0	8,0	7,5	
	100	100	100	
Вода	77,1	71,4	77,7	

¹ Частично взято из монографии Wolken (1967), p. 102.² Данные из работы Erwin, Bloch (1963).

У *Euglena* галактолипиды и ненасыщенные жирные кислоты в темноте исчезают и вновь проявляются, когда эти выросшие в темноте клетки адаптируются к свету. Эрвин и Блох (Erwin, Bloch, 1962, 1963) определили содержание α -линолената у *Euglena*, растущих на свету и в темноте. Оказалось, что при переходе от клеток, растущих в темноте, к клеткам, растущим на свету, содержание α -линоленовой кислоты возрастает от 0,6 до 7,8%, при этом 85% α -линоленовой кислоты содержится во фракции хлоропластов. Таким образом, содержание α -линоленовой кислоты коррелирует с фотосинтетической активностью. Из всего сказанного можно, в частности, сделать вывод, что организму, получающему энергию в процессах фотосинтеза и фотофосфорилирования, необходима α -линоленовая кислота, а для организмов, использующих дыхание и окислительное фосфорилирование, нужны γ -линоленовая кислота, арахидоновая кислота и C_{20} -полиеновые кислоты.

Если больше одного поколения *Euglena* растить при температуре около 37°C, хлоропласты в них не развиваются. Возникает мутация, в результате которой клетки утрачивают способность к фотосинтезу. При этом нельзя исключить, что подавление развития хлоропластов обусловлено температурной чувствительностью синтеза полиеновых кислот, поскольку есть основания полагать, что одно только изменение температуры (в физиологическом интервале) может изменить физическое состояние жирных кислот и фосфолипидов в хлоропластах (табл. 8.1). Интересно, что *in vitro* фосфолипиды испытывают фазовый переход от ламеллярной к плотной гексагональной форме как раз при температуре примерно 37°C.

Для хлоропластов зеленых растений и большинства водорослей характерно высокое содержание ненасыщенных липидов. Это говорит о том, что смена физических фаз липидов здесь должна происходить при температуре гораздо ниже комнатной.

II. Молекулярная структура хлоропластов

Хлоропласты — это фоторецепторные органеллы, предназначенные для фотосинтеза. В случае фотосинтезирующих бактерий эти структуры называют *хроматофорами*, в случае водорослей — *пластидами* (рис. 8.2), а в случае высших растений *хлоропластами* (рис. 8.3). Хлоропласты водорослей и растений имеют различную форму, но обычно это эллипсоиды диаметром от 1 до 5 мкм и длиной от 1 до 10 мкм. Нередко термин «хлоропласты» применяют к фотосинтезирующим органеллам всех фотосинтезирующих организмов.

С помощью поляризационного микроскопа можно исследовать и форму и двулучепреломление хлоропластов. Хлорофилл в хлоропластах обладает жидкокристаллическими свойствами (Ke, Vernon, 1971). Кроме того, он заметно флуоресцирует. На молекулярном уровне хлоропласты имеют весьма сложную тонкую структуру. Электронно-микроскопическое исследование хлоропластов различных растений показывает, что они состоят из ламелл, образованных мембранами (рис. 8.2 и 8.3, *Е*, где представ-

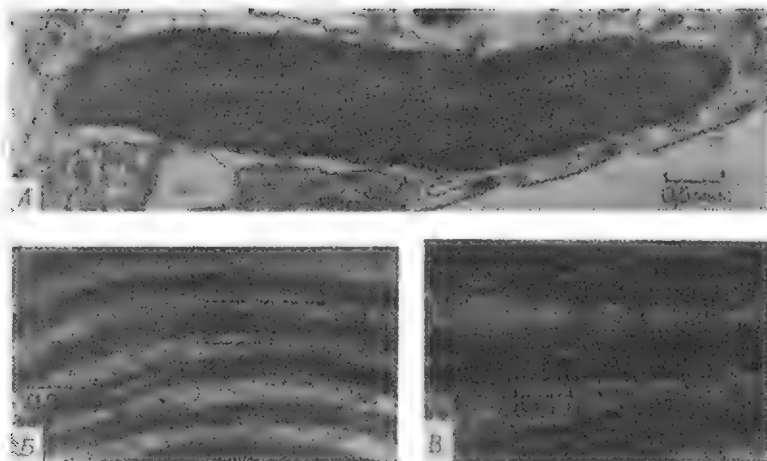


Рис. 8.2. Электронная микрофотография хлоропласта. А. Продольный срез хлоропласта *Euglena*. В и В. Ламеллы хлоропласта. (Wolken, 1975, р. 80.)

лены электронные микрофотографии хлоропластов *Euglena* и высшего растения). Хлоропласты цветкового растения, видимо возникают из жидкокристаллической структуры: из гексагонально упакованной формы образуется ламеллярная система — грана (рис. 8.4). Удлиненный по форме хлоропласт *Euglena* состоит из регулярно расположенных ламелл. Считается, что электроноплотные ламеллы состоят из липидов, липопротеидов и белков, поскольку они связывают четырехокись осмия, используемую для фиксации при электронно-микроскопических исследованиях. Менее электроноплотные слои между ламеллами содержат, вероятно, воду, ферменты и растворенные соли. Толщина этих слоев может



Рис. 8.3. Хлоропласт зеленого растения *Elodea densa*. А. Видны граны и ламеллы. Б. Грана при большом увеличении.

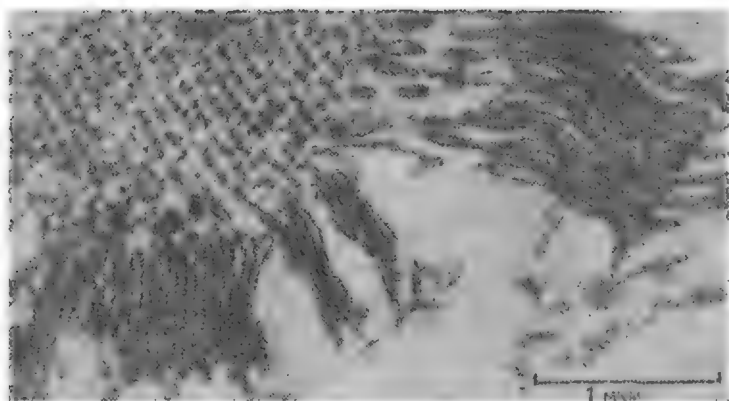


Рис. 8.4. Кристаллическая структура, переходящая в ламеллы при образовании гран в хлоропласте зеленого растения.

заметно варьировать в зависимости от состава среды в них и температуры; толщина электроноплотных слоев меняется меньше (табл. 8.2).

Таблица 8.2

ДАННЫЕ О ХЛОРОПЛАСТАХ *EUGLENA GRACILIS*¹

	Среднее значение	Пределы
Диаметр	1,23 мкм	1,04—1,42 мкм
Длина D	6,50 мкм	5,2—9,3 мкм
Число электроноплотных слоев n	21	18—24
Толщина электроноплотного слоя T^2	242 Å	180—303 Å
Расстояние между слоями, n	374 Å	300—476 Å
Число молекул хлорофилла P	$1,02 \cdot 10^9$ $1,34 \cdot 10^9$	0,88—1,36 (Рассчитано по поглощению одиночного хлоропласта, измеренному микроспектрофотометром)
Число молекул хлорофилла на одну ламеллу	$2,5 \cdot 10^7$	
Число молекул хлорофилла на 1 см ²	$4 \cdot 10^{13}$	

¹ Частично взято из работы Wolken, Schwertz (1953) и монографии Wolken (1975).

² Электроноплотный слой двойной; толщина каждой мембраны 50—75 Å.

Число молекул хлорофилла, приходящихся на один хлоропласт, в различных клетках (от фотосинтезирующих бактерий до клеток высших растений) примерно одинаково — около 10^9 . Число этих молекул пропорционально числу ламелл (мембран), что предполагает определенный способ регуляции роста на молекулярном уровне, необходимый для формирования структуры. Согласно нашей молекулярной модели (рис. 8.5), молекулы хлорофилла расположены в виде монослоев на поверхностях ламелл. Это максимально увеличивает площадь поверхности, занятой хлорофиллом, что очень важно для эффективного улавливания света и переноса энергии в определенные места мембран. Кроме того, такая высокоупорядоченная структура мембран хлоропластов не только обуславливает взаимодействие между молекулами хлорофилла и каротиноидов и перенос энергии, но и предоставляет место для протекания необходимых ферментативных реакций.

Чтобы установить, действительно ли молекулы хлорофилла образуют монослой на поверхности ламелл, была подсчитана площадь поверхности ламелл, которую могут занимать хлорофиллиновые (порфириновые) части молекулы хлорофилла. Для этого из многочисленных электронных микрофотографий были опреде-

лены геометрические параметры отдельных хлоропластов — длина, диаметр, число ламелл и их размеры (табл. 8.2).

Для хлоропластов *Euglena* расчетное значение площади поперечного сечения хлорофиллиновой части молекулы хлорофилла оказалось равным $225 \text{ \AA}^2$; для хлоропластов же большого числа растений эта площадь для ламеллы хлоропласта оказалась равной примерно $200 \text{ \AA}^2$. Эти расчеты дают правильный порядок величины площади поперечного сечения молекулы порфирина на границе раздела вода — воздух.

Согласно нашей модели хлоропласта, ламеллы представляют собой липопротеидные мембраны, в которых порфириновые части ориентированных молекул хлорофилла располагаются в виде монослоя на белковых поверхностях, а фитольные «хвосты» погружены в липидный слой. В этой модели в ламеллярной сети хлоропласта четыре молекулы хлорофилла объединены в тетраду и ориентированы так, что в каждом пересечении прямоугольной сети расположен только один из фитольных хвостов (рис. 8.5). Такое расположение имеет то преимущество, что в нем остается необходимое пространство для размещения по крайней мере одной

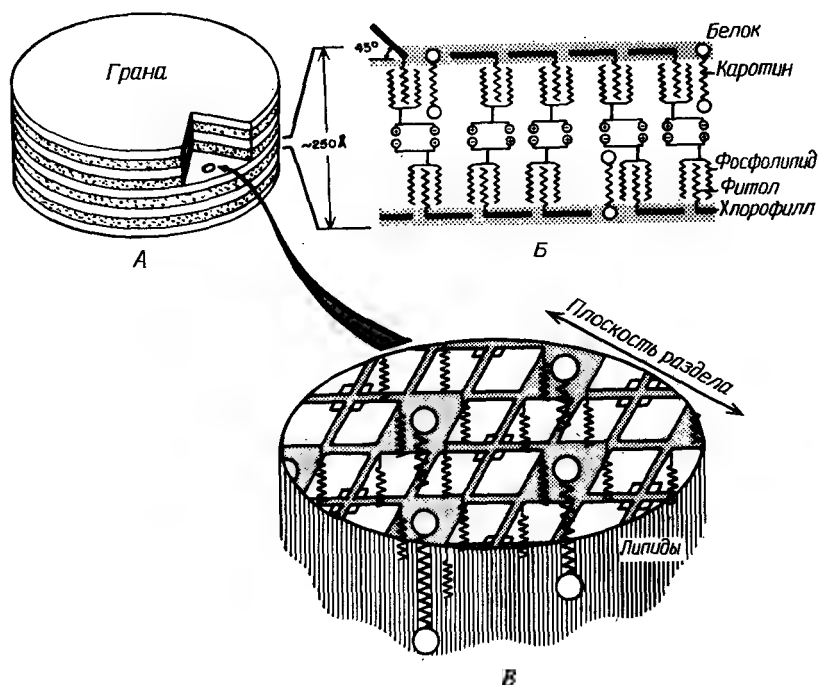


Рис. 8.5. Молекулярная модель хлоропласта (см. ориентацию фитола в мембране на рис. 8.6) (Wolken, 1975.)

молекулы каротиноида на каждые три молекулы хлорофилла. Поскольку молекулярный вес каротиноидов в 2—3 раза меньше молекулярного веса хлорофилла, весовое соотношение между хлорофиллом и каротиноидами должно быть примерно 4 : 1—6 : 1. С другой стороны, молекулы каротиноидов представляют собой тонкие линейные молекулы диаметром примерно 5 Å; они свободно умещаются в полостях размерами 15×15 Å, образованных тетрадами хлорофилла. Исходя из соображений симметрии можно было бы ожидать, что на полость будет приходиться четыре молекулы каротиноида, однако такая упаковка слишком плотная и энергетически невыгодна. Таким образом, можно считать, что нижний предел отношения между числом молекул хлорофилла и каротиноидов равен 1 : 1, а весовое соотношение — 2 : 1.

Таблица 8.3

СОСТАВ КВАНТОСОМЫ ХЛОРОПЛАСТА ШИПИТА¹

Число молекул	
230	Хлорофиллы
	160 хлорофилл <i>a</i>
	70 хлорофилл <i>b</i>
48	Каротиноиды
9380	Атомы азота белков (примерно 426 молекул белка)
624	Липиды
460	{ 114 дигалактозилдиглицерид 346 моногалактозилдиглицерид 116 фосфолипиды 48 сульфоллипиды

¹ Частично взято из работы Parks, Biggins (1964).

Согласно данным табл. 8.3, липиды в хлоропластах представлены в основном моно- и дигалактозилдиглицеридами, поэтому можно попытаться связать строение ламелл хлоропластов со структурой этих липидных молекул. Бенсон (Benson, 1966) предположил, что благодаря своим свойствам указанные липиды могут образовать липидную или липопротеидную матрицу для формирования монослоя молекул хлорофилла. Пространственное рассмотрение показывает, что если на одну молекулу хлорофилла приходятся две молекулы галактозилдиглицерида, то все молекулы хлорофилла в монослой стабилизируются, т. е. на одну фитольную цепь хлорофилла приходится четыре *цис*-ненасыщенные ацильные цепи галактозилдиглицерида (Rosenberg, 1967). Такое соотношение, иллюстрируемое рис. 8.6, согласуется с предложенной молекулярной моделью расположения хлорофилла в ламеллах хлоропласта (рис. 8.5).

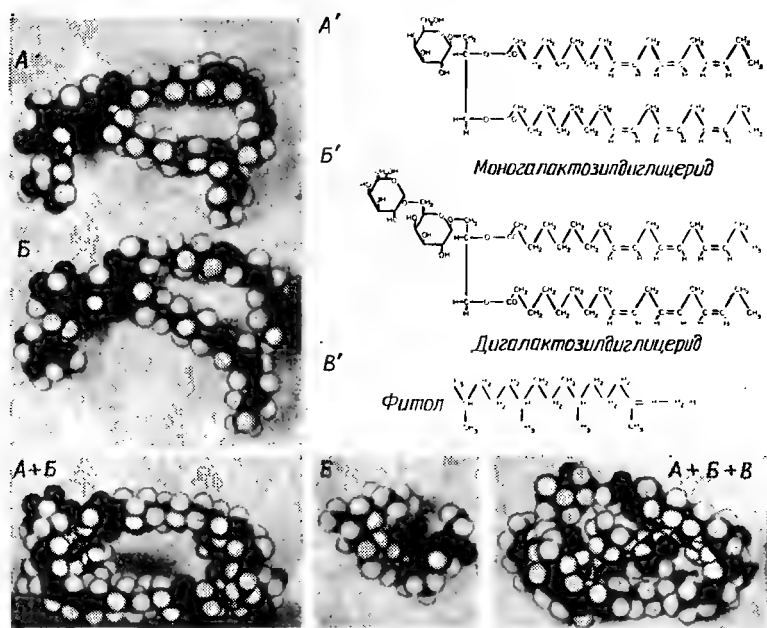


Рис. 8.6. Возможные типы ассоциации моно- и дигалактозилдиглицеридов (четыре *cis*-ненасыщенные ацильные цепи) и фитольной боковой цепи молекулы хлорофилла. (По Rosenberg, 1967, из монографии Wolken, 1975, p. 84.)

Существуют и другие модели строения хлоропласта, рассматривающие альтернативные способы ориентации молекул хлорофилла в ламеллах хлоропластов. Если порфириновые части молекул хлорофилла лежат в плоскости ламелл, как это показано на рис. 8.5, *А*, их поперечное сечение наибольшее. Если же они наклонены под углом 45° к плоскости (рис. 8.5, *Б*), площадь их поперечного сечения падает примерно до $100 \text{ \AA}^2$. Поскольку в хлоропластах молекулы хлорофилла находятся в динамическом состоянии, они расположатся так, чтобы поглощать как можно больше света, и их поперечное сечение будет максимальным.

III. Хлоропластин: хлорофилло-белковые мицеллы

Как уже отмечалось, хлоропласты содержат большое количество липидов (порядка 35%), которые с трудом поддаются солиubilизации в водных средах, однако если проводить экстракцию при помощи разбавленного раствора детергента, можно получить

эмульсин. Один из неионных детергентов, дигитонин ($C_{55}H_{90}O_{20}$) (гликозид, содержащийся в семенах наперстянки; рис. 8.7), по своей структуре напоминает холестерин (рис. 5.4). Структура, образуемая мицеллами дигитопина, жидкокристаллическая, поскольку она характеризуется лишь двумерной упорядоченностью.

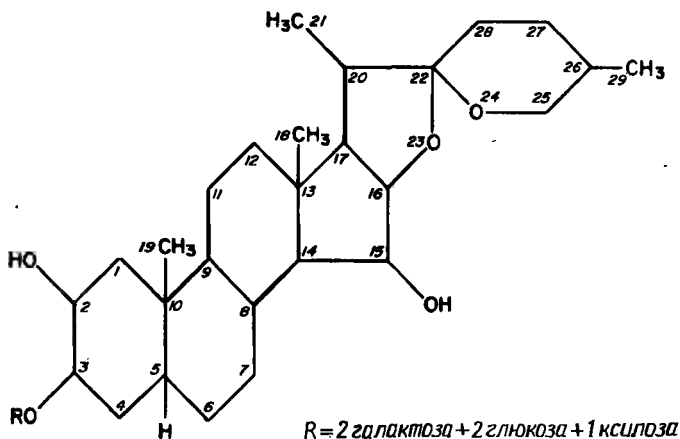


Рис. 8.7. Структурная формула дигитонина. Ср. со структурой холестерина, рис. 5.4.

Дигитонин обладает сильным сродством к красителям, и оказался поэтому весьма полезным для экстрагирования из палочек сетчатки глаза зрительного комплекса родопсина, при изучении которого была получена существенная часть данных о фотохимии зрения. Хлоропласты также могут быть экстрагированы 1,8%-ным раствором дигитонина. При разделении экстракта в высокоскоростной центрифуге получается фракция, представляющая собой прозрачный зеленый раствор. Этот раствор называется хлоропластином. Считается, что в процессе экстракции из ламелл хлоропласта высвобождается комплекс пигмент — липид — белок, образующий мицеллы хлоропластина (рис. 8.8). Спектры поглощения хлоропластина и хлоропластов аналогичны. Относительное содержание хлорофилла, липидов и белков в хлоропластине также близко к таковому для хлоропластов. Хлоропластин обладает двулучепреломлением, что указывает на упорядоченное расположение молекул, аналогичное расположению в жидких кристаллах.

Данные анализа показывают, что в хлоропластине каждая молекула хлорофилла связана с молекулой белка с мол. весом от 20 000 до 40 000 (Wolken, 1967). При электронно-микроскопиче-

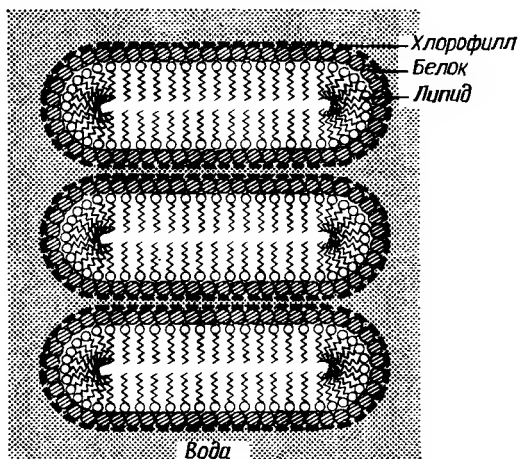


Рис. 8.8. Модель мицелл хлоропластина.

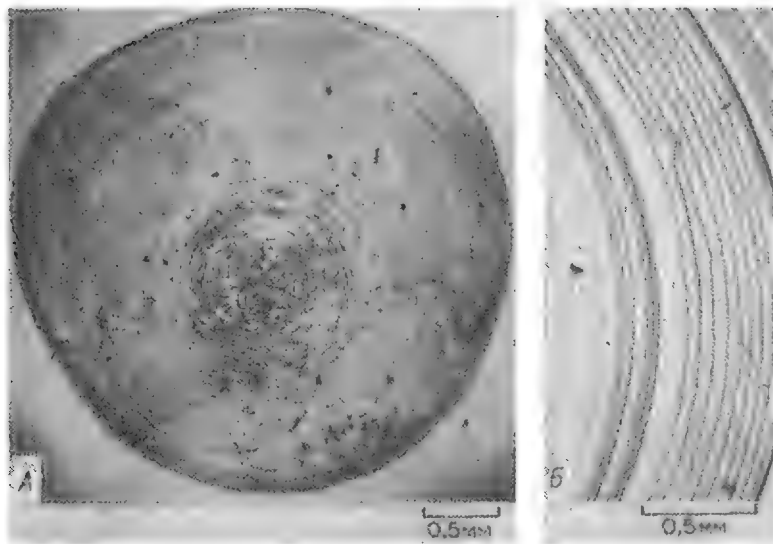


Рис. 8.9. А. Образование периодических волн в насыщенном 1,8%-ном растворе дигитонина при быстром испарении воды. Б. Участок капли при большем увеличении; видны периодические кольца.

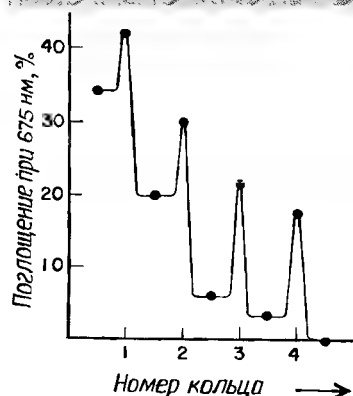
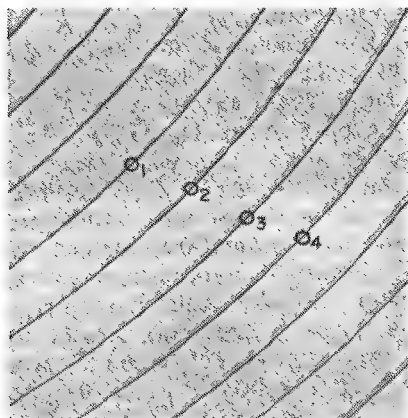


Рис. 8.10. Хлоропластин, экстрагированный дигитонином (см. рис. 8.8); видно, что хлорофилл локализован в дигитониновых кольцах. (Wolken, 1967, р. 139.)

ском исследовании нефиксированного и неокрашенного хлоропластина выявляются частицы диаметром от 100 до 1000 Å. Если приять, что диаметр одного элемента жидкокристаллической структуры хлоропластина равен примерно 200 Å, то окажется, что в нем должно содержаться 225 молекул хлорофилла, 55 молекул каротиноида, одна молекула цитохрома и одна молекула ферредоксина, а также белки и липиды; эта оценка относится к функциональной фотосинтезирующей единице.

Хлоропластин (комплекс хлорофилла в 1—2%-ном водном растворе дигитонина), текущий по капилляру, при наблюдении через скрещенные николи обнаруживает двулучепреломление; это означает, что молекулы в растворе упорядочены. При быстром испарении капли хлоропластина, нанесенной на какую-либо поверхность, наблюдаются периодические структуры (рис. 8.9),

аналогичные описанным выше. Если эти структуры просканировать с помощью микроспектрофотометра, используя свет с длиной волны, соответствующей максимуму основной полосы поглощения хлорофилла (675 нм), то окажется, что хлорофилл присутствует лишь внутри колец (рис. 8.10), а не в промежутках между ними (ср. с электронными микрофотографиями фиксированных хлоропластов, рис. 8.2 и 8.3). Эти опыты показывают, что в хлоропластине молекулы хлорофилла упакованы в структуре жидкокристаллического типа.

Следовательно, хлоропластин может служить хорошей моделью для изучения фотосинтеза вне живой клетки. Обнаружено, что в таких системах может проходить фотовосстановление красителя с высвобождением кислорода, а в присутствии необходимых кофакторов протекают первичные стадии фотосинтеза с превращением неорганического фосфата в органический (АТР) (Wolken, 1967, 1975).

IV. Замечания

Чтобы проводить аналогию между жидкими кристаллами и структурой хлоропластов, следует подробнее рассмотреть физику и химию их мембран. Поскольку реакции фотосинтеза протекают в липопротеидном матриксе мембран хлоропластов, важную роль при этом должно играть физическое состояние липидов этих мембран. Структурные соотношения между молекулами хлорофилла, липида и белка, из которых состоят мембраны хлоропластов, приводят к представлению о том, что хлоропласты являются жидкокристаллическими системами (Wolken, 1967; Ke, Vernon, 1971).

Выявление того факта, что молекулы хлорофилла упаковываются с образованием жидкокристаллических структур (Journeaux, Viovy, 1978), весьма существенно для модельного изучения фотоактивности хлорофилла в организованных структурах, а следовательно, в процессе фотосинтеза.

ЛИТЕРАТУРА

- Benson A. A. (1966). On the orientation of lipids in chloroplast and cell membranes, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 43, 265.
Erwin J., Bloch K. (1962). The linolenic acid content of some photosynthetic microorganisms, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 9, 103.
Erwin J., Bloch K. (1963). Polyunsaturated fatty acids in some photosynthetic microorganisms, *Biochem. Z.*, 338, 496.
Journeaux R., Viovy R. (1978). Orientation of chlorophylls in liquid crystals, *Photochem. Photobiol.*, 28, 243.

- Ke B., Vernon L.* (1971). Living systems in photochromism. In: Photochromism (G. H. Brown, ed.), p. 687, Wiley (Interscience), New York.
- Parks R. B., Biggins J.* (1964). *Science*, **144**, 1009.
- Rosenberg A.* (1967). Galactosyl diglycerides: Their possible function in *Euglena* chloroplasts, *Science*, **157**, 1191.
- Volken J. J.* (1967). *Euglena*, 2nd ed., Appleton, New York.
- Volken J. J.* (1975). Photoprocesses, Photoreceptors and Evolution, Academic Press, New York.
- Volken J. J., Schwertz F. A.* (1953). Chlorophyll monolayers in chloroplasts, *J. Gen. Physiol.*, **37**, 111.

ЗРИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ: ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОРЕЦЕПТОРНЫЕ СТРУКТУРЫ

I. Глаз и его фоторецепторы

Работа глаза как органа зрения очень важна для человека. Схематически строение человеческого глаза показано на рис. 9.1. Глазное яблоко имеет примерно сферическую форму и включает в себе целую оптическую систему. Формирование изображения происходит в результате преломления света на одной или нескольких сферических поверхностях раздела между средами с разными показателями преломления. Две преломляющие структуры глаза — это роговица (показатель преломления 1,336) и хрусталик (показатель преломления 1,437). Диафрагмой с переменной апертурой служит сократимая мембранная перегородка —

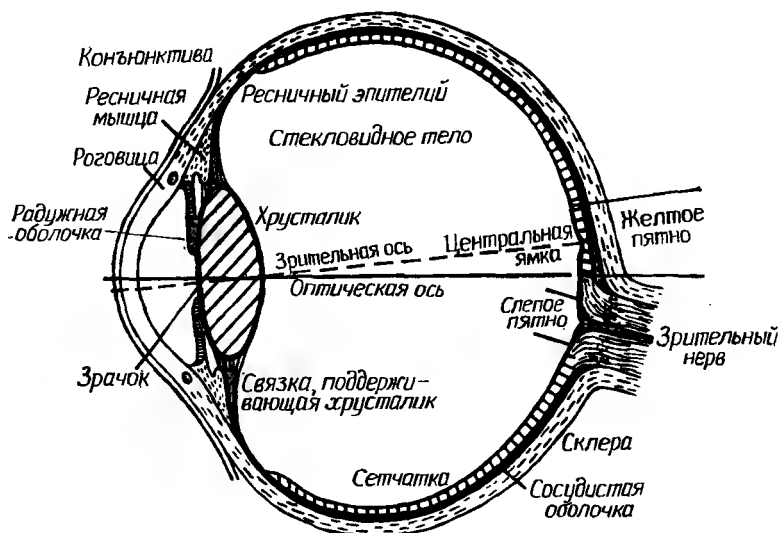


Рис. 9.1. Строение глаза человека.

радужная оболочка, регулирующая размер светового отверстия — зрачка. При слабом освещении, чтобы пропустить через хрусталик (имеющий форму двояковыпуклой линзы) как можно больше света, зрачок расширяется до размеров, определяемых реакцией сетчатки. Хрусталик выполняет также роль светофильтра, резко обрезая дальний край ультрафиолетовой области спектра примерно при 360 нм.

А. Сетчатка

Сетчатка позвоночных — это сложная структура, тесно связанная с пигментным эпителием. Она состоит из слоя светочувствительных клеток — палочек и колбочек и нескольких слоев нервных клеток — биполярных, ганглиозных и т. д. Фоторецепторы — палочки и колбочки — образуют однослойную мозаику (рис. 9.2). По существующим оценкам в сетчатке человека содержится при-

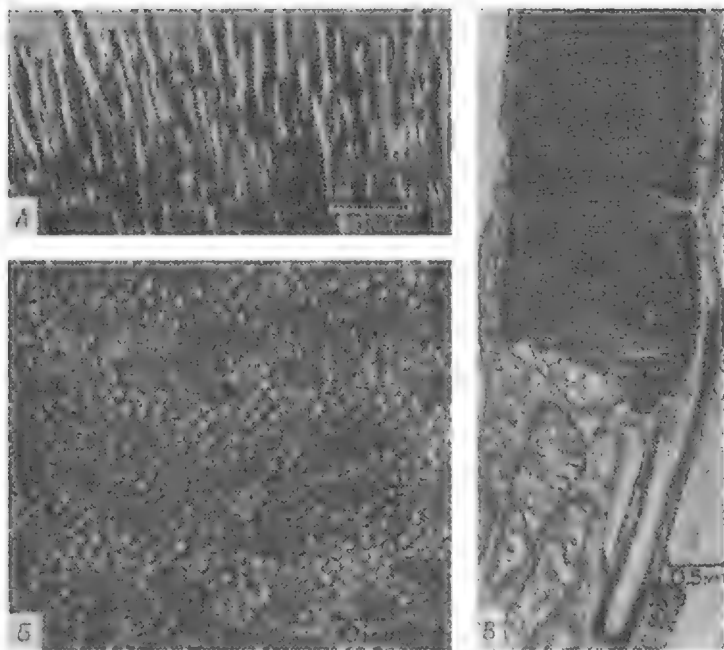


Рис. 9.2. Сетчатка глаза человека. А. Палочки и колбочки, выступающие в месте изгиба сетчатки. Б. Поверхность сетчатки с палочками и колбочками. Видны группы палочек (расположение аналогично расположению рабдомеров в рабдоме). (Wolken, 1966, р. 23.) Б'. Палочка сетчатки человека; видны ламеллы наружного членика и внутренний членик. (С любезного разрешения д-ра Т. Kuwabara.)

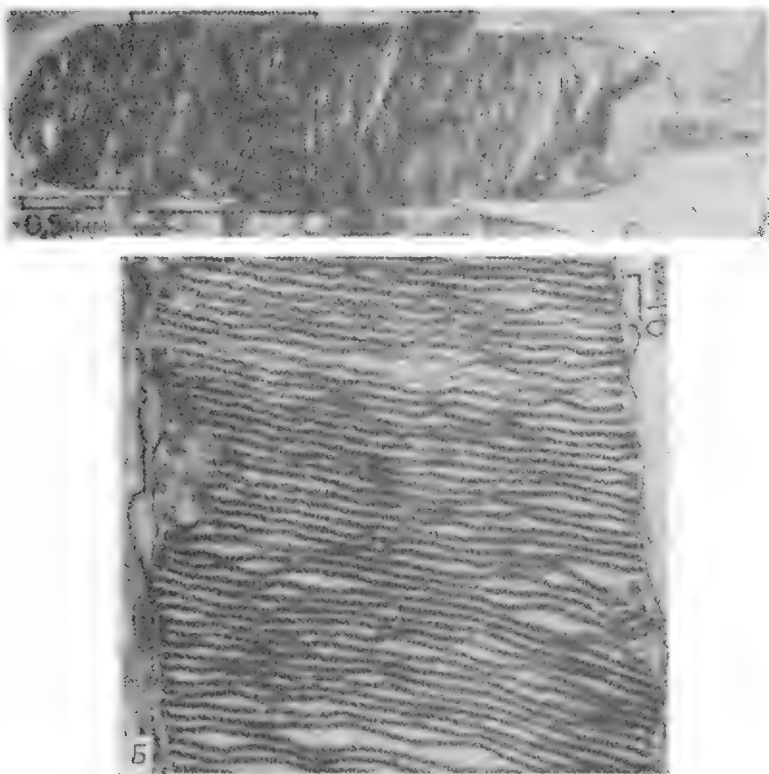


Рис. 9.3. Палочки сетчатки из глаза быка. А. Продольный срез. Б. Часть палочки при большем увеличении: видны ламеллы, имеющие форму дисков. (Wolken, 1971, p. 98.)

мерно $1 \cdot 10^8$ палочек и $7 \cdot 10^6$ колбочек. Палочки и колбочки соединены с высокоразвитой системой нейронов, сложным образом связанных между собой.

Б. Фоторецепторы сетчатки

Палочки и колбочки — это специализированные фоторецепторные клетки сетчатки. У каждой из них есть внутренний членик (или сегмент) и наружный членик, имеющий форму палочки или колбочки, в котором содержится фоточувствительный пигмент (в палочке — родопсин). Во внутренних члениках палочек и колбочек плотно упакованы митохондрии. Связь между внутренним и наружным члениками осуществляется через ресничку или

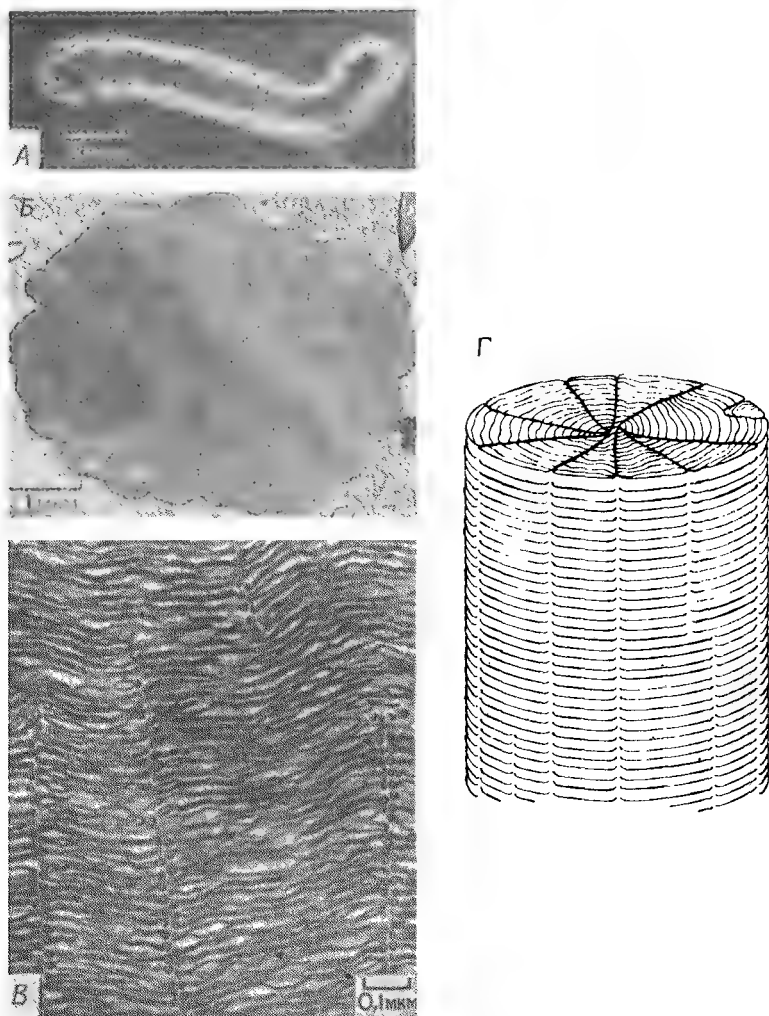


Рис. 9.4. Палочка сетчатки из глаза лягушки. А. Изолированный наружный членик палочки сетчатки. Б. Поперечный срез наружного членика. В. Продольный срез наружного членика. Г. Схематическое изображение наружного членика палочки сетчатки. Обратите внимание на его структурное сходство со слившимся рабдомом членистоногих (рис. 9.9—9.11). (Wolken, 1974, p. 97: 1975, p. 187.)

жгутик (рис. 7.14 и 7.15), проходящий из внутреннего членика в наружный (рис. 9.2 и 9.3).

На рис. 9.2 и 9.3 приведены микрофотографии палочек сетчатки человека и быка. Отчетливо видно, что наружные членики палочек состоят из ламелл. В качестве примера рассмотрим более подробно строение палочки сетчатки земноводного, а именно лягушки. Наружные членики палочек сетчатки лягушки можно отделить от сетчатки простым встряхиванием препарата; они хорошо видны в обычном световом микроскопе. Длина наружного членика составляет 60 мкм, диаметр — 6 мкм (рис. 9.4, А). Исследование этих структур с помощью поляризационного микроскопа выявляет их двулучепреломление. Шмидт (Schmidt, 1935) отметил, что если с помощью органического растворителя экстрагировать из палочек липиды, двулучепреломление меняет знак. Чтобы объяснить это изменение оптических свойств, Шмидт (Schmidt, 1937, 1938) предположил, что липидные молекулы лежат параллельно оси наружного членика и что, кроме того, здесь имеется вещество нелипидной природы, молекулы которого ориентированы под прямым углом к этой оси. Если обработать палочки разбавленным раствором кислоты или щелочи, двулучепреломление исчезает, что сопровождается по крайней мере десятикратным удлинением палочек. Последующее исследование дихроизма наружных члеников показало, что зрительный пигмент находится в нелипидных частях палочки. Удалив липиды из палочек, Шмидт смог получить всю кривую зависимости двулучепреломления от показателя преломления среды. В результате он пришел

Таблица 9.1
СОДЕРЖАНИЕ ЛИПИДОВ И БЕЛКОВ
В НАРУЖНОМ ЧЛЕНИКЕ ПАЛОЧКИ СЕТЧАТКИ¹

	Сухой ¹ вес, %	
	бык	лягушка
Суммарное содержание липидов	38,15	40,6
Суммарное содержание белков	61,85	59,4
Содержание липидов, %		
Фосфатидилэтаноламин	38,5	25,2
Фосфатидилсерин	9,2	9,5
Фосфатидилхолин	44,5	49,4
Сфингомиелин	1,3	1,8
Другие фосфолипиды	6,5	9,2

¹ Среднее по данным из разных источников. См. также табл. 7.1.

к выводу, что наружные членики представляют собой высокоупорядоченные структуры из липидов и белков. Этот вывод вытекает из данных табл. 9.1 и из электронно-микроскопических наблюдений — все исследованные палочки и колбочки сетчатки позвоночных состоят, как оказалось, из двойных мембранных дисков (ламелл) толщиной около 250 Å. В качестве примеров на рис. 9.2, 9.3 и 9.4 приведены электронные микрофотографии палочек сетчатки человека, быка и лягушки.

В. Фоторецепторы беспозвоночных

Беспозвоночные — самые многочисленные и разнообразные из всех живых существ, и не менее разнообразны их органы зрения.

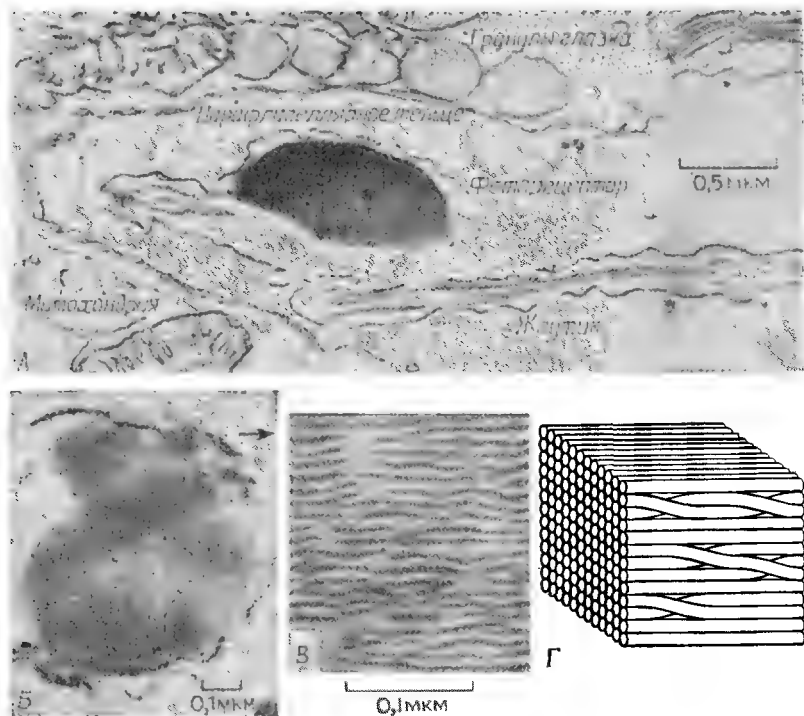


Рис. 9.5. *Euglena gracilis*. А. Видны область глазка (обеспечивающего фототаксис), гранулы глазка, парафлагеллярное тельце и жгутик. Б. Парафлагеллярное тельце, фоторецептор. В. Парафлагеллярное тельце, улучшенное изображение, полученное в результате оптической дифракции от соответствующей электронной микрофотографии. Г. Схематическое изображение упаковки волокон (ламелл) парафлагеллярного тельца. (Wolken, 1971, p. 27; 1977.)

Исследуя строение фоторецепторов у разных представителей беспозвоночных — у простейших, у кишечно-полостных, а затем у плоских, круглых и кольчатых червей, мы обнаруживаем ряд структур — от глазного пятна до глаза типа простой камеры-обскуры. Например, у простейшего жгутикового *Euglena* (рис. 7.4 и 7.6) в систему фоторецептора, обеспечивающую фототаксис, входят глазное пятно, парафлагеллярное тельце и жгутик (рис. 9.5). Парафлагеллярное тельце представляет собой фоторецепторную структуру, а весь организм можно уподобить фоточувствительной нервной клетке, поскольку их строение и химические процессы аналогичны (Wolken, 1971, 1975, 1977). Электронные микрофотографии парафлагеллярного тельца и оптические дифракционные картины, полученные от этих микрофотографий, показывают, что парафлагеллярное тельце представляет собой ламеллярную структуру из плотно упакованных закрученных стержней, которая напоминает винтовую структуру кутикулы (рис. 7.6) и которую можно рассматривать как холестерический жидкий кристалл.

У дождевого червя (принадлежащего к кольчатым червям) светочувствительные клетки имеют линзу, которая погружена в стенку тела. У многих пиявок такие фоточувствительные клетки сгруппированы в чашевидные образования, экранированные пигментом и покрытые специализированной частью кутикулы, выступающей в роли линзы.

Г. Сложный глаз

У всех членистоногих — паукообразных, ракообразных и насекомых — изображение формируется с помощью сложного глаза, история развития которого восходит к трилобитам, существовавшим более 500 млн. лет назад (см. рис. 9.6, где изображен глаз ископаемого *Phacops*). Такой формирующий изображение сложный глаз членистоногих хорошо приспособлен для обнаружения предметов, движущихся в поле зрения, и для ближнего зрения. Членистоногие могут ориентироваться по отношению к направлению колебаний поляризованного света, что указывает на наличие в их глазу анализатора поляризации света. Многие членистоногие различают цвета и, следовательно, имеют зрительные пигменты с максимумами поглощения в разных областях спектра. Чтобы ознакомиться со строением сложного глаза, рассмотрим глаз некоторых насекомых и ракообразных.

Сложный глаз состоит из множества омматидиев, или глазных фасеток, число которых варьирует от единиц (у муравьев) до сотен (у стрекозы). Каждый омматидий — это по существу целый глаз, включающий оптическую систему (роговичная линза и кристаллический конус) и фоторецепторную систему клеток сетчатки (рис. 9.7). Фоторецептором служит рабдомер — специализирован-

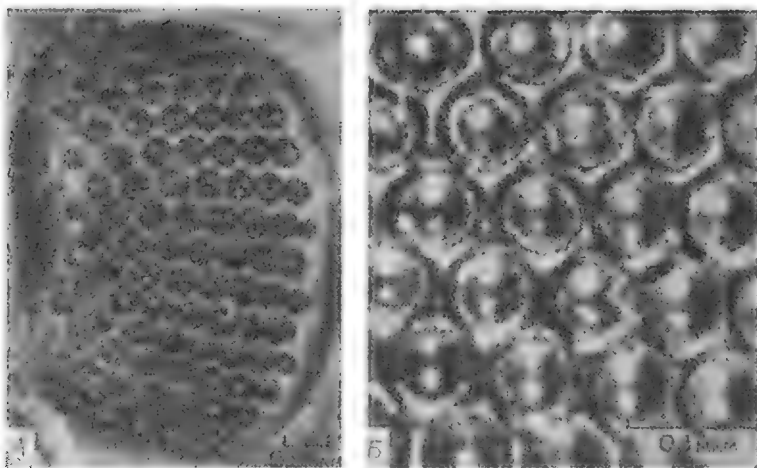


Рис. 9.6. Сложный глаз *Phacops rana*, ископаемого трилобита. А. Сложный глаз *Phacops rana* из девонских глинистых сланцев, Нью-Йорк. Б. Часть сложного глаза *Phacops rana* из девонских глинистых сланцев, Огайо, при большем увеличении. Роговичные линзы этих сложных глаз состоят из кальцита и хитина. (Ископаемые любезно предоставлены Carnegie Museum of Natural History, Pittsburgh, Pennsylvania; Wolken, 1975, pp. 140—141.)

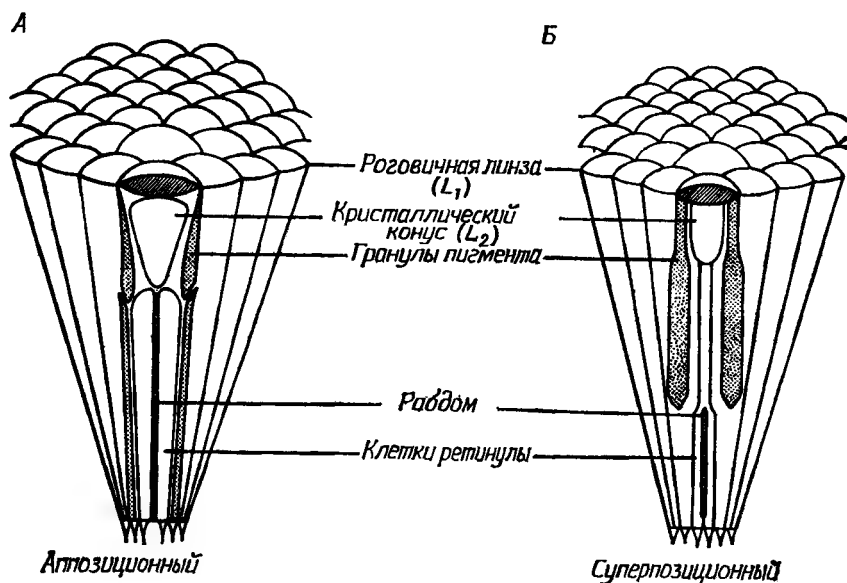


Рис. 9.7. Строение сложного глаза; показаны глазные фасетки — омматидии. А. Сложный глаз аппозиционного типа. Б. Сложный глаз суперпозиционного типа.

ная структура клеток сетчатки. Совокупность рабдомеров образует рабдом, или сетчатку.

У анатомически разных типов насекомых бывают сложные глаза двух видов — «аппозиционные» и «суперпозиционные». В аппозиционном глазу рабдомеры, составляющие рабдом, лежат непосредственно под кристаллическим конусом или против него (рис. 9.7, А). Такой тип структуры сложного глаза считался характерным для дневных насекомых. В глазу суперпозиционного типа рабдом расположен на некотором расстоянии от кристаллического конуса (рис. 9.7, В). Предполагалось, что суперпозиционный глаз характерен только для ночных насекомых и что суперпозиционный механизм важен в тех случаях, когда необходимо увеличить количество света, попадающего на сетчатку. Однако суперпозиционные глаза были обнаружены и у ночных, и у дневных видов.

Д. Фоторецепторная система

Число рабдомеров в рабдоме бывает различным; в рабдоме открытого типа их обычно от пяти до семи, причем «асимметричный» рабдомер лежит в той же плоскости, что и остальные (рис. 9.8). В рабдоме замкнутого типа симметрично расположены от четырех до восьми рабдомеров, а «асимметричный» рабдомер лежит в другой плоскости (рис. 9.9 и 9.10). Вероятно, рабдом замкнутого типа является эффективным устройством для улавливания света у ночных насекомых. Вообще у ночных насекомых, таких, как тараканы, светляки и ночные бабочки (рис. 9.9), площадь поперечного сечения рабдома больше, чем у дневных насекомых (рис. 9.8; Wolken, 1971). Все рабдомеры представляют собой систему упакованных микротрубочек с наружным диаметром 300—500 Å, имеющих двойные мембраны толщиной 50—100 Å (рис. 9.11, 9.12). В рабдоме микротрубочки двух соседних рабдомеров ориентированы перпендикулярно друг другу, а у пары противоположных рабдомеров микротрубочки параллельны. В зависимости от угла среза рабдомера можно видеть либо гексагональную упаковку, либо слои микротрубочек.

Е. Трахеолы

У некоторых насекомых рабдомы окружены трахеолами. Трахеолы американского хруща показаны на рис. 9.10 и 9.13, А. Согласно Миллеру и Бернару (Miller, Bernard, 1968), система гребней трахеол функционирует как четвертьволновой интерференционный фильтр. Это обусловлено тем, что трахеолы состоят из полимера хитина, образующего систему закрученных ламелл, расстояние между которыми и толщина определяют длину волны

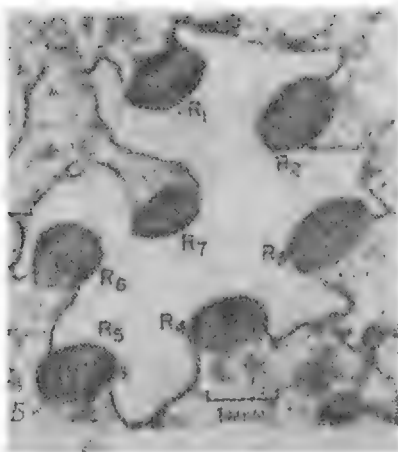
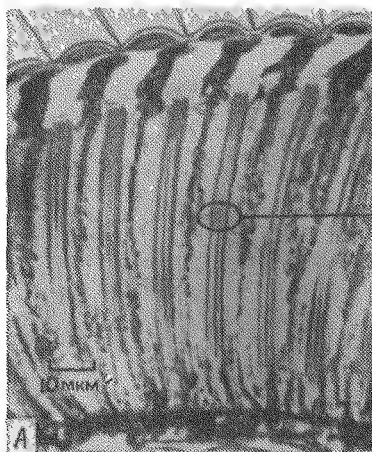


Рис. 9.8. Сложный глаз *Drosophila melanogaster*. А. Продольный срез через несколько омматидиев; видны роговичные линзы, кристаллические конусы, рабдомы и мигрирующие гранулы пигмента. Б. Поперечный срез рабдома, выявляющий расположение рабдомеров (фоторецепторов) R_1 — R_7 . (Wolken, 1971, p. 53.)



Рис. 9.9. Рабдом светляка *Photuris pennsylvanica*; поперечный срез, выявляющий геометрическое расположение рабдомеров R_1 — R_6 . (Wolken, 1971, p. 62.)

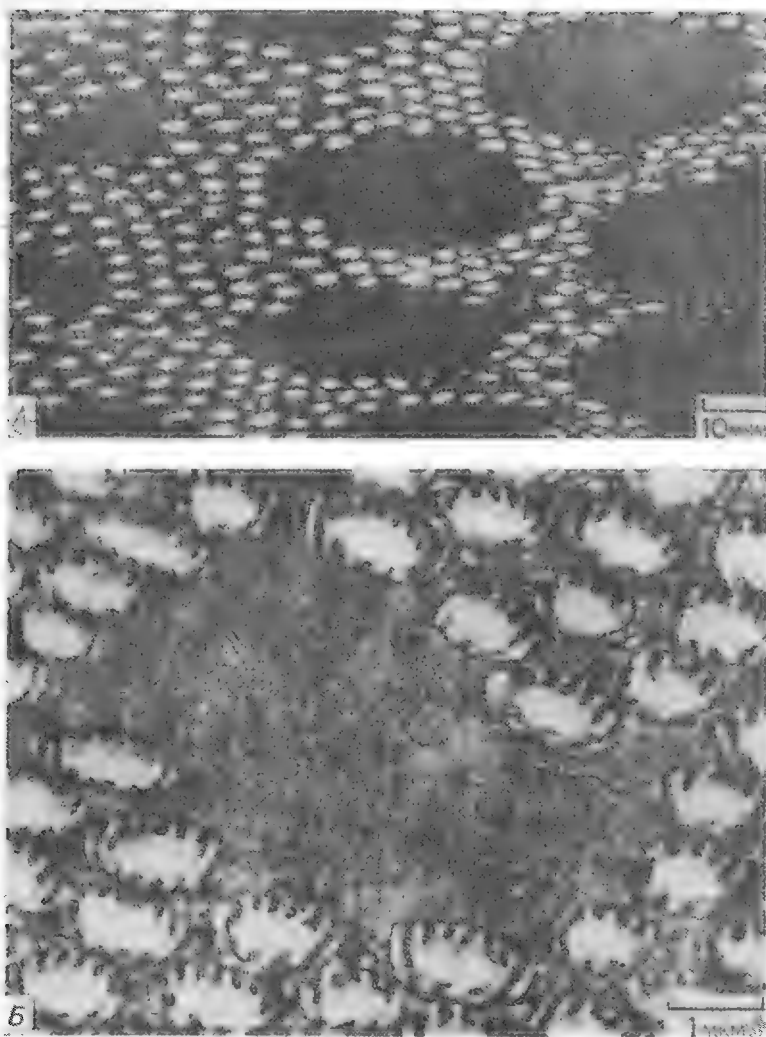


Рис. 9.10. Американский хрущ (*Phyllorhaga*, сем. Scarabaeidae). А. Поперечный срез сложного глаза в области фоторецептора; видны рабдомы, окруженные трахеолами. Б. Поперечный срез рабдома и трахеол при большем увеличении. (Wolken, 1971, pp. 66, 67.)

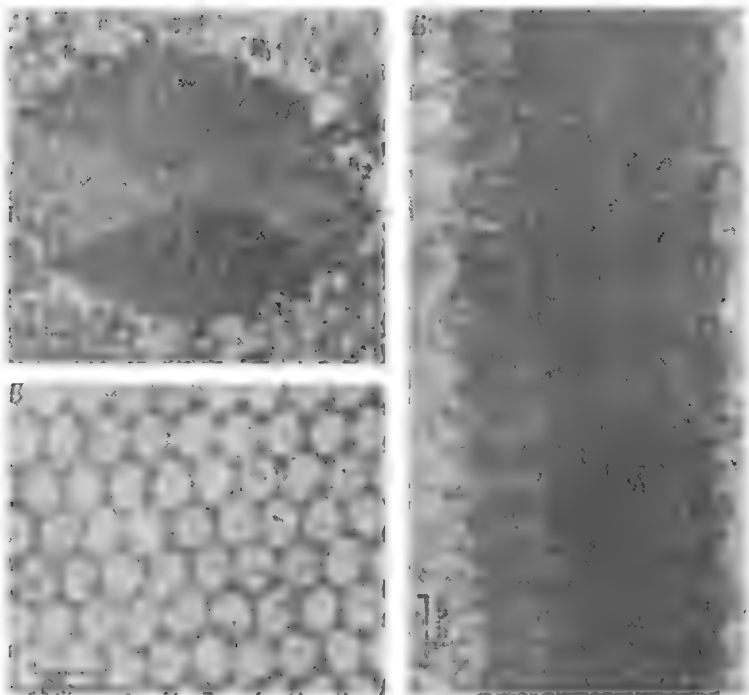


Рис. 9.11. Рабдом муравья *Camponotus herculeanus pennsylvanicus*. А. Поперечный срез рабдома; видны рабдомеры R_1 — R_6 . Б. Продольный срез рабдома. В. Вид рабдомера при более высоком разрешении; видны гексагонально упакованные микротрубочки.

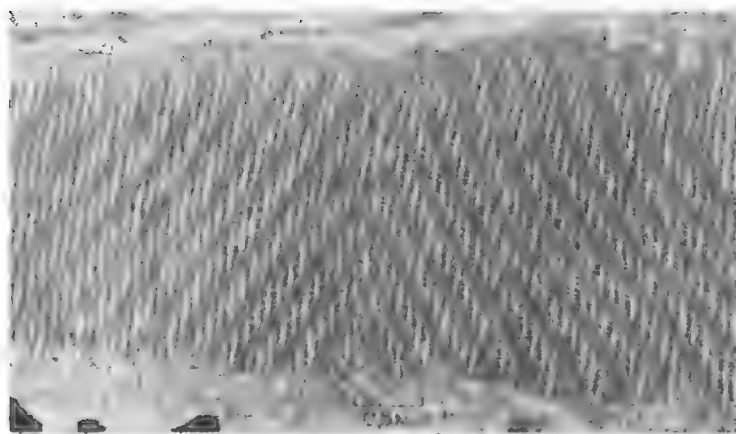


Рис. 9.12. Рабдом *Daphnia pulex*; видна спиральная структура рабдомера.

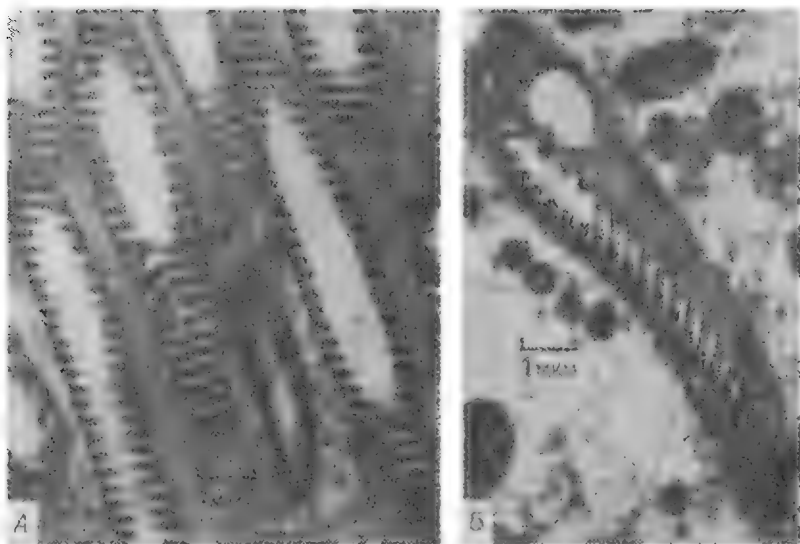


Рис. 9.13. Строение трахеол. Продольные срезы трахеол американского хруща в области рабдома (А) и светляка *Photuris pennsylvanica* в фоточитах (в светящихся клетках фонарика) (Б). (Wolken, 1975, p. 271.)

отражаемого света. Трахеолы, окружающие рабдом у ночных бабочек, определяют цвет глаз этих насекомых; у дневных бабочек глаза имеют красный оттенок. Трахеолы обнаружены также в фоточитах — люминесцирующих клетках на конце брюшка у светляков (рис. 9.13, Б).

Ж. Анализ поляризованного света

Одно из интересных свойств животных, имеющих сложные глаза, состоит в их способности определять направление поляризации света, что позволяет им ориентироваться относительно Солнца. Сэр Джон Лаббок (Lubbock, 1882), английский банкир, заинтересовался тем, каким образом муравьи находят обратный путь в муравейник, занимаясь поисками пищи. На основании своих наблюдений он пришел к заключению, что в качестве компаса для ориентации и навигации муравьи используют Солнце. Такое объяснение казалось вполне разумным, однако было неясно, как насекомые находят дорогу, когда солнца не видно? Этот вопрос оставался открытым до тех пор, пока фон Фриш (von Frisch, 1949) не поставил своих опытов, касающихся поведения пчел. Было высказано предположение, что насекомые могут использо-

вать не только информацию о направлении на точечный источник — Солнце, но и информацию о поляризации, ориентируясь на кусочек голубого неба. Для проверки этой гипотезы фон Фриш (von Frisch, 1950, 1967) сконструировал модель из восьми повернутых друг относительно друга треугольных поляризаторов, каждый из которых пропускал количество света, пропорциональное степени поляризации. В этой модели рабдома поляризаторы пары противоположных рабдомеров были параллельны друг другу. Структура фоторецепторов членистоногих и моллюсков, обнаруживаемая при помощи электронного микроскопа, и удивительное геометрическое расположение параллельных и перпендикулярных микротрубочек, образующих рабдом, подтверждают адекватность модели фон Фриша (рис. 9.8 и 9.9).

Другой механизм, с помощью которого членистоногие могут детектировать поляризованный свет, основан на дихроизме зрительного пигмента родопсина, содержащегося в рабдомерах. Если рабдом действительно представляет собой дихроичный анализатор, то его свойства должны определяться молекулами родопсина, главные оси которых ориентированы параллельно трубочкам и, следовательно, перпендикулярно направлению распространения света (нормально к трубочкам). Исходя из этого Уотермен и др. (Waterman et al., 1969) предложили объяснение действия анализатора поляризованного света в рабдоме, согласно которому поглощающие диполи в молекулах родопсина, как и в палочках сетчатки позвоночных, расположены параллельно поверхности мембраны, а в остальном ориентированы беспорядочно.

Для интерпретации механизма анализа направления поляризации света предлагались и другие гипотезы. Согласно одной из них, направление вектора электрического поля плоскополяризованного светового луча можно определить с помощью простой дискриминации интенсивности, поскольку при отражении от подложки интенсивность оказывается связанной с направлением колебаний. Фактически при отражении картина поляризации света (приходящего от окружающей среды) превращается в картину меняющейся (в зависимости от направлений) интенсивности. Еще одно объяснение было основано на модели, рассматривающей процесс отражения и преломления света на границе раздела воздух — роговичная линза. Все это приводит нас к необходимости рассмотреть оптические и структурные особенности роговичной линзы.

3. Оптическая система фоторецептора

Оптическая система сложного глаза (рис. 9.7) состоит из роговичной линзы (L_1) и кристаллического конуса (L_2). У некоторых насекомых, например у светляков и американских хрущей,

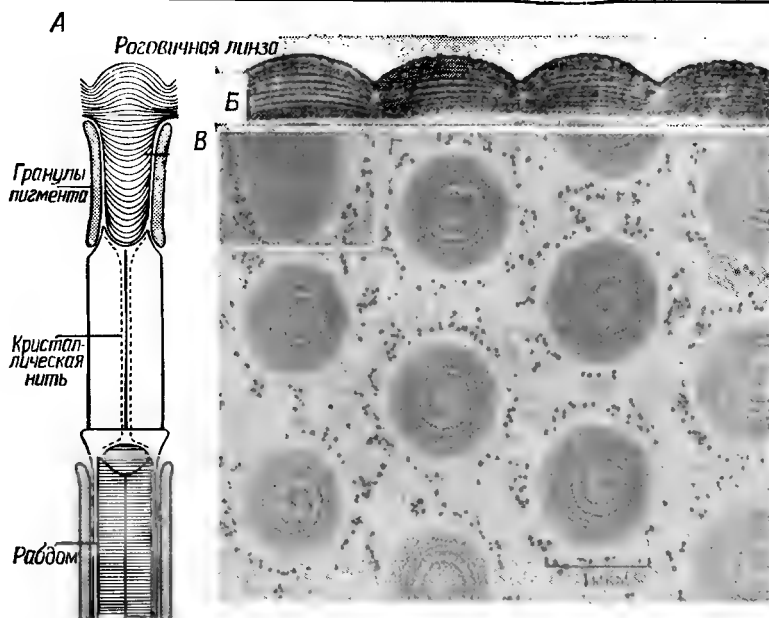


Рис. 9.14. Строение роговичной линзы сложного глаза светляка *Photuris pennsylvanica*. А. Модель омматидия сложного глаза. Б—Г. Электронные микрофотографии линзы. (Wolken, 1974, p. 59, 60.)

роговичная линза заходит в область, которую обычно занимает кристаллический конус (рис. 9.14). Устроенный таким образом сложный глаз называют глазом с омматидием экзоконического, или псевдоконического, типа. У ракообразных, например у дафнии, сложный глаз покрыт кутикулой, которая служит общей линзой для всех омматидиев.

Поскольку роговичная линза образована кутикулой, опишем вкратце структурные свойства последней. Кутикула почти целиком состоит из хитина (рис. 5.11). Структурные и оптические свойства кутикулы насекомых изучались Невиллем и Кэвени (Neville, Caveney, 1969; Neville, 1975). Согласно данным, полученным при помощи электронного и светового микроскопов, кутикула состоит из ламелл, имеющих характерное волокнистое строение. Если рассматривать косой срез кутикулы, то каждая ламелла кажется состоящей из фибрилл, образующих систему дуг или парабол. Направление фибрилл при переходе от одной ламеллы к другой меняется на 180° . Кутикула по своей организации напоминает холестерический жидкий кристалл. Сравнение волокнистой структуры кутикулы с другими биологическими структурами позволило Булигану (Bouligand, 1972, 1974) сделать вывод, что по многим

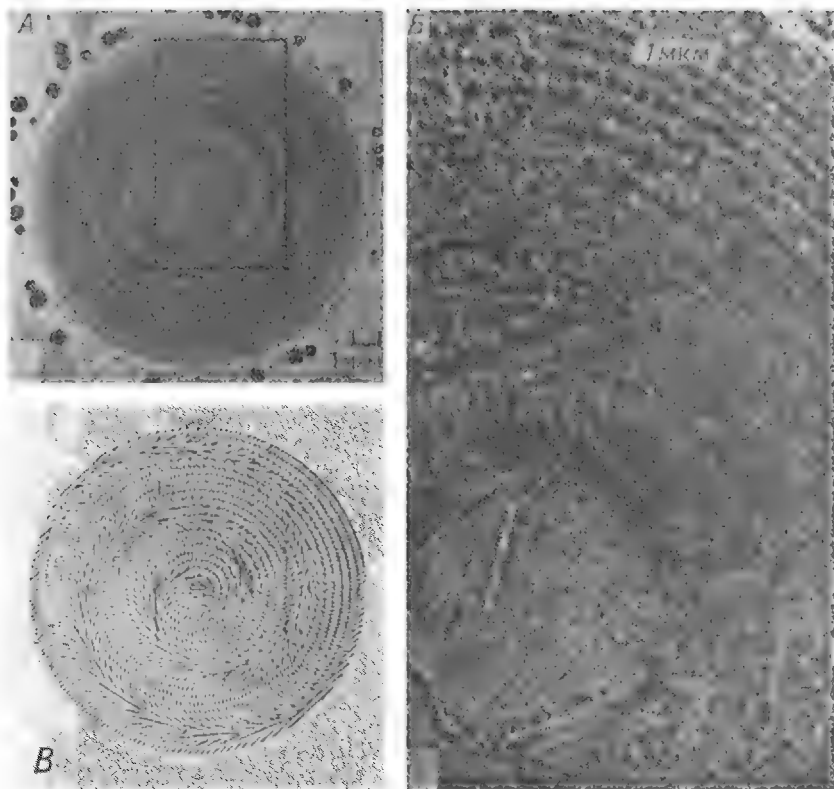


Рис. 9.15. А. Роговичная линза светляка *Photuris pennsylvanica*. Б. Увеличенная часть А. В. Схематическое изображение проекций направлений фибрилл в концентрических кольцах на плоскость среза.

геометрическим и оптическим свойствам закрученные волокнистые биологические структуры напоминают холестерические жидкие кристаллы, поскольку в последних молекулы тоже расположены параллельными слоями, закрученными с образованием винтовой структуры (рис. 3.2, В).

Электронно-микроскопическое исследование роговичной линзы светляка *Photuris pennsylvanica* показывает, что она образована ламеллярной системой параболоидов и что волокна в каждой ламелле выглядят закрученными, как в структуре кутикулы (рис. 9.14 и 9.15). Такая же картина характерна и для роговичной линзы американского хруща (*Phyllophaga*, сем. Scarabaeidae). В поперечном сечении ламеллы образуют одиночную или двойную спираль (рис. 9.16). Сходные спиральные структуры наблю-

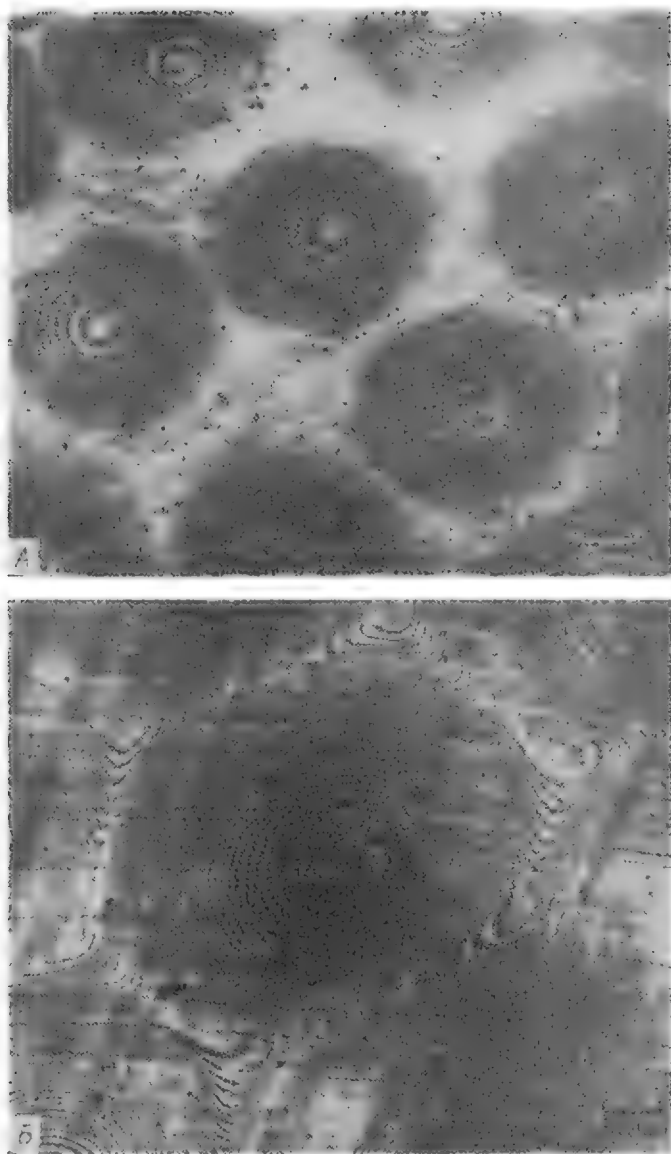


Рис. 9.16. Строение роговичной линзы американского хруща. А. Поперечный срез, проведенный через несколько линз. Б. Поперечный срез линзы при большем увеличении.

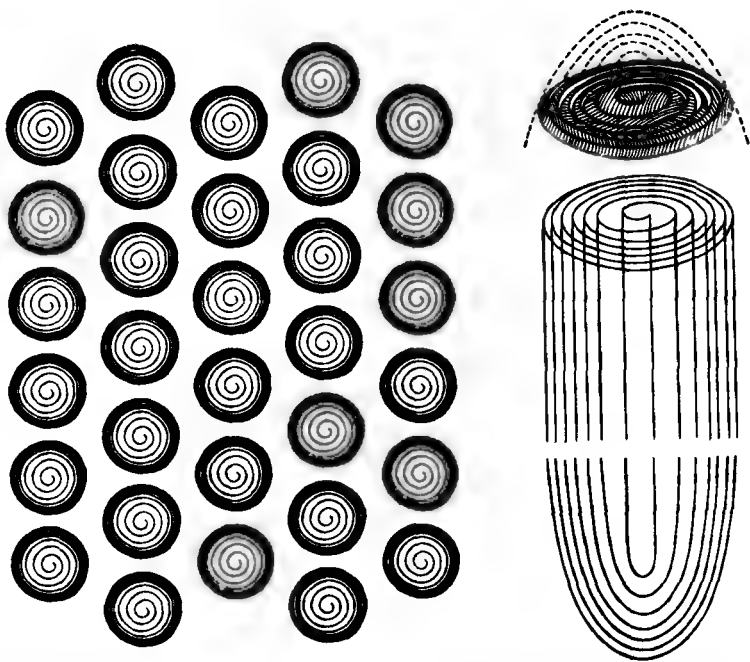


Рис. 9.17. Модель роговической линзы членистоногого; приведены различные изображения спиральной структуры.

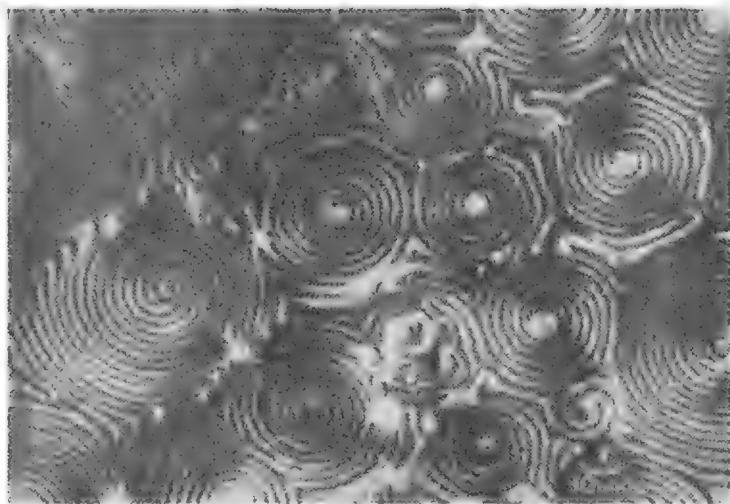


Рис. 9.18. *n*-Метоксibenзилден-*n*-н-бутиламин + 10% (по весу) холестерилноаноата. Поверхностные дисклинации, 20°C, темное поле. (С любезного разрешения Alfred Saure.) Ср. с рис. 6.4 и рис. 9.14—9.16.

дались у муравья *Camponotus herculeus*, у плодовой мушки *Drosophila melanogaster* и у комнатной мухи *Musca domestica*. Структурная модель роговичной линзы глаза этих насекомых приведена на рис. 9.17.

Для этой роговичной линзы характерна периодическая структура с шагом, соответствующим длине волны видимого света, в результате чего линза может играть роль поляризатора. Структура же рабдома такова, что он может служить анализатором поляризованного света, т. е. выполнять функцию навигационного прибора.

Спираль, по-видимому, является обычным архитектурным элементом самых разных биологических молекул и структур. Как уже упоминалось, молекулы полибензил-L-глутамата, полинуклеотидов, ДНК и РНК имеют форму спиралей, а сами эти вещества являются жидкими кристаллами. Спиральная конфигурация характерна не только для кутикулы и роговичной линзы сложного глаза, но и для оболочек асцидий, стенок растительных клеток, для соединительной ткани беспозвоночных и для костей хрящевоего происхождения. Интересно сопоставить спиральные структуры жидких кристаллов (рис. 9.18) и роговичной линзы (рис. 9.14—9.16).

II. Зрительный пигмент

А. Родопсин

Как мы уже отмечали, родопсин локализован в мембранах (или на них) ламелл фоторецепторов сетчатки позвоночных и в микротрубочках рабдомеров фоторецепторов беспозвоночных, где он расположен аналогичным образом. Однако чтобы понять, какова структура фоторецепторов, полезно рассмотреть свойства зрительного пигмента.

Б. Ретиналь

Единственным фоторецепторным веществом, выделенным к настоящему времени из глаза позвоночных и беспозвоночных, является родопсин, содержащий в качестве хромофоров ретиналь 1 и ретиналь 2 — производные витаминов A_1 и A_2 (рис. 9.19). Ретиналь был обнаружен также у галофильных бактерий, например у *Halobacterium halobium*, где он локализован в «пурпурной мембране», очень похожей на мембраны зрительных фоторецепторов. Предполагается, что родопсин в бактериальных мембранах выполняет функцию протонного насоса в метаболическом процессе фотофосфорилирования, связанном с фотосинтезом, а не со зри-

тельной фоторецепцией. То обстоятельство, что ретиналь и родопсин обнаружены у животных, не имеющих глаз, заставляет предположить, что они выполняют более общие биологические функции, нежели просто обеспечение фоторецепции.

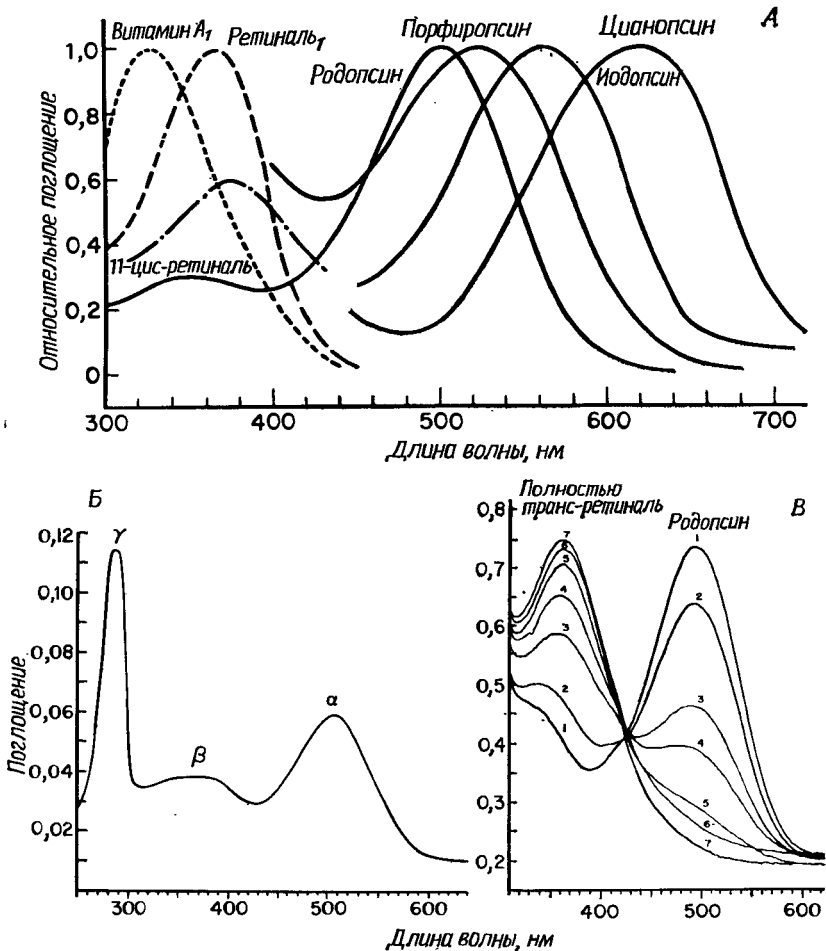


Рис. 9.19. А. Спектры поглощения зрительных пигментов. Б. Спектр поглощения родопсина лягушки (экстрагированного 4%-ным раствором тергиттола); поглощение вблизи 280 нм обусловлено белком опсином. В. Изменение спектров поглощения родопсина лягушки при выцветании (вплоть до образования полностью транс-ретиналя). (Wolken, 1966, p. 40—43.)

В. Опсин

Белок опсин вместе с ретиналем образует зрительный комплекс родопсин. Препараты родопсина, выделенные из организмов, принадлежащих различным видам, обладают разными спектральными характеристиками и разной растворимостью. Поскольку сами опсины не поглощают свет в области 480—560 нм, смещение максимума полосы поглощения зрительного пигмента следует приписать влиянию опсина на спектральные свойства и максимумы поглощения различных родопсинов (рис. 9.19).

Исследование опсина с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния показывает, что часть структуры нативного опсина является α -спиралью. На наличие α -спиральных участков в опсине и родопсине (при полном отсутствии β -структуры) указывают и другие исследования. Анализ спектров комбинационного рассеяния опсинсодержащих мембран позволил выявить также детали конформации опсина и фосфолипидов мембраны. Температурные исследования показывают, что выше примерно 15°C липиды мембраны становятся жидкими; это переход из состояния геля в состояние жидкого кристалла. Столь низкую температуру перехода можно объяснить высоким содержанием ненасыщенных липидов в опсинсодержащих мембранах — ламеллах палочек сетчатки (Rothschild et al., 1976).

Г. Родопсин в растворе

Выделение родопсина из мембран фоторецепторов затруднено тем, что он нерастворим в воде, однако его можно экстрагировать с помощью поверхностно-активных веществ. Большинство исследований фотохимии этого пигмента проведено на родопсине в 1—2%-ных водных растворах дигитонина. Одно из интересных свойств поверхностно-активных веществ этого типа состоит в том, что они являются лиотропными жидкими кристаллами. Другая их особенность — высокое сродство к красителям, таким, как хлорофилл и ретиналь. Оно проявляется в процессе испарения капли раствора родопсина на предметном стекле микроскопа — при этом образуется регулярная система ламелл. Если эту структуру сканировать с помощью микроспектрофотометра при длинах волн 500 и 375 нм (соответствующих максимуму поглощения родопсина и ретиналя соответственно), то обнаружится, что пигмент связан с ламеллами аналогично тому, как это имеет место в случае хлорофилла в хлоропластине (рис. 8.10). Электроно-микроскопические исследования такой пленки (помещенной на сеточку) показывают, что ламеллы расположены на одинаковом расстоянии друг от друга; при этом выявляются субструктуры различно-

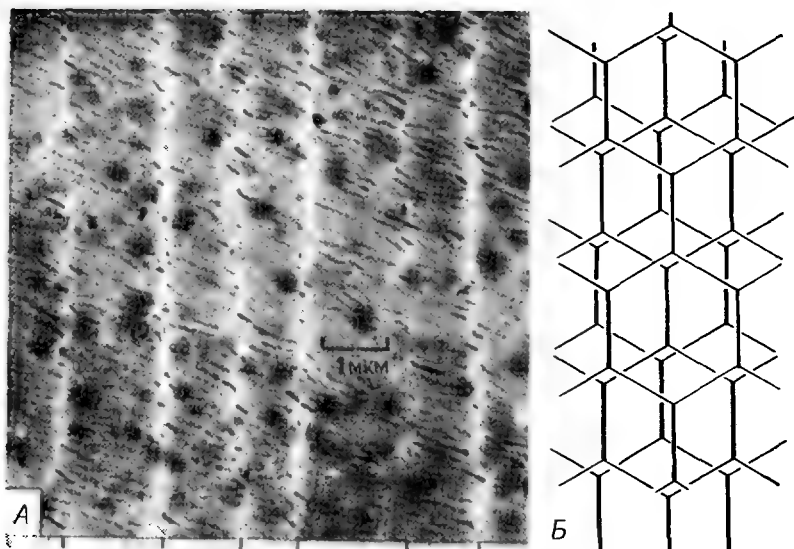


Рис. 9.20. А. Пленка родопсина быка в 1,8%-ном растворе дигитонина. Негативное контрастирование фосфорновольфрамовой кислотой. Б. Субструктура ламелл.

го типа, которые кажутся кристаллическими (рис. 9.20). Такие субструктуры аналогичны обнаруженным в жидкокристаллических системах (Luzzati et al., 1968).

Возможно, что своим происхождением структура фоторецепторов обязана формированию жидкокристаллического состояния, которое стабилизируется молекулами пигмента.

Д. Молекулярная структура палочки сетчатки

Наружные членики палочек сетчатки всех позвоночных состоят из ламелл, или дисков, образованных двумя мембрапами (рис. 9.2—9.4). Мембраны ламелл толщиной от 50 до 75 Å разделены слоем менее электроноплотного вещества; толщина дисков, или двойных слоев, составляет примерно 250 Å.

Зная геометрию палочек сетчатки — их длину и диаметр, а также число ламелл и число молекул родопсина на одну палочку, можно попытаться построить молекулярную модель данной структуры. При этом нужно сделать несколько допущений: 1) ламеллы палочки — это мембраны из белков и липидов, 2) молекулы родопсина располагаются на мембранном белке в виде монослоя и

3) в комплексе родопсина на одну молекулу опсина приходится одна молекула ретиналя. Правильность этих допущений подтверждается результатами химического анализа (Wolken, 1966); соответствующие данные приведены в табл. 9.1 и 9.2; исходя из них, мы рассчитали площадь поверхности ламеллы, занимаемую молекулой родопсина, диаметр молекулы и молекулярный вес родопсина быка и лягушки (табл. 9.2). Молекулярная структура

Таблица 9.2

**СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
НАРУЖНОГО ЧЛЕНИКА
ПАЛОЧКИ СЕТЧАТКИ^{1,2}**

	Лягушка	Бык
Средний диаметр D , мкм	5,0	1,0
Толщина ламеллы T , Å	200	200
Число ламелл в палочке n	1000	800
Число молекул родопсина в расчете на палочку N	$3,8 \cdot 10^9$	$4,2 \cdot 10^8$
Рассчитанная площадь поперечного сечения молекулы родопсина, Å ²	2620	2500
Рассчитанный диаметр молекулы родопсина d , Å	51	50
Рассчитанный молекулярный вес родопсина M	60 000	40 000

¹ Если считать, что плотность липопротеида равна $1,1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, то молекулярный вес родопсина лягушки оказывается равным 48 000, а родопсина быка — 32 000. В работе Abrahamson, Fager (1973) для молекулярного веса родопсина быка приводится значение 35 000—37 000.

² Данные взяты из работ Wolken (1961, 1966, 1975).

наружного членика палочки, установленная по этим данным и по результатам расчетов, показана на рис. 9.21. Построенная модель находится в согласии с результатами рентгеноструктурного исследования наружного членика палочки из сетчатки глаза лягушки (Blaurock, Wilkins, 1969; Blasic, 1972). Небольшая часть рис. 9.21 увеличена, с тем чтобы показать молекулярную упаковку ретиналя и опсина на мембранах ламелл. Ретиналь в родопсине связан с белком опсином через лизиновый остаток опсина связью, характерной для шиффова основания.

Взаимная ориентация ретиналя и опсина в мембране точно не известна; как это видно из рис. 9.21, она может быть любой. При возбуждении родопсина под действием света происходит конформационное изменение в опсине, находящемся в мембране, причем 11-цис-ретиналь переходит в полностью транс-ретиналь. В темноте родопсин возвращается в исходное состояние.

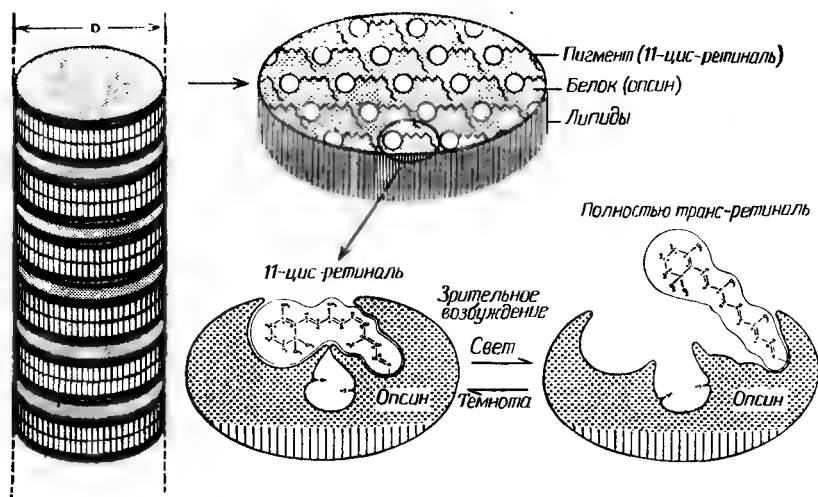


Рис. 9.21. Молекулярная модель палочки сетчатки. Показано возможное расположение молекул ретиноаля и опсина (родопсина) в мембране палочки. Изображено конформационное изменение в молекуле родопсина при поглощении света, сопровождающемся переходом 11-цис-ретиноаля в полностью транс-ретиноаль. (Hubbard, Kropf, 1959; из Wolken, 1975, p. 241).

III. Замечания

Мы подчеркивали, что все фоторецепторы глаза позвоночных — палочки и колбочки сетчатки — состоят из ламелл, образованных расположенными на одинаковом расстоянии друг от друга белково-липидными мембранами; ламеллы разделены слоями воды. С мембранным белком связан хромофор ретиноаль. У беспозвоночных фоторецепторы — рабдомеры — представляют собой мембраны, упакованные в виде микротрубочек. Упаковка выглядит гексагональной или ламеллярной в зависимости от угла среза фоторецептора. Строение фоторецепторов различных животных представлено на рис. 9.22. Самый важный результат изучения фоторецепторов состоит в установлении того факта, что их структура и свойства имеют много общего со структурой и свойствами клеточной мембраны; было высказано предположение, что ламеллы фоторецепторов ведут свое происхождение от клеточной мембраны (Wolken, 1975).

Как и в клеточной мембране, фосфолипиды в фоторецепторных мембранах находятся в жидком состоянии и при некоторой критической температуре могут претерпевать фазовое превращение. Из всех этих структурных и химических исследований мы

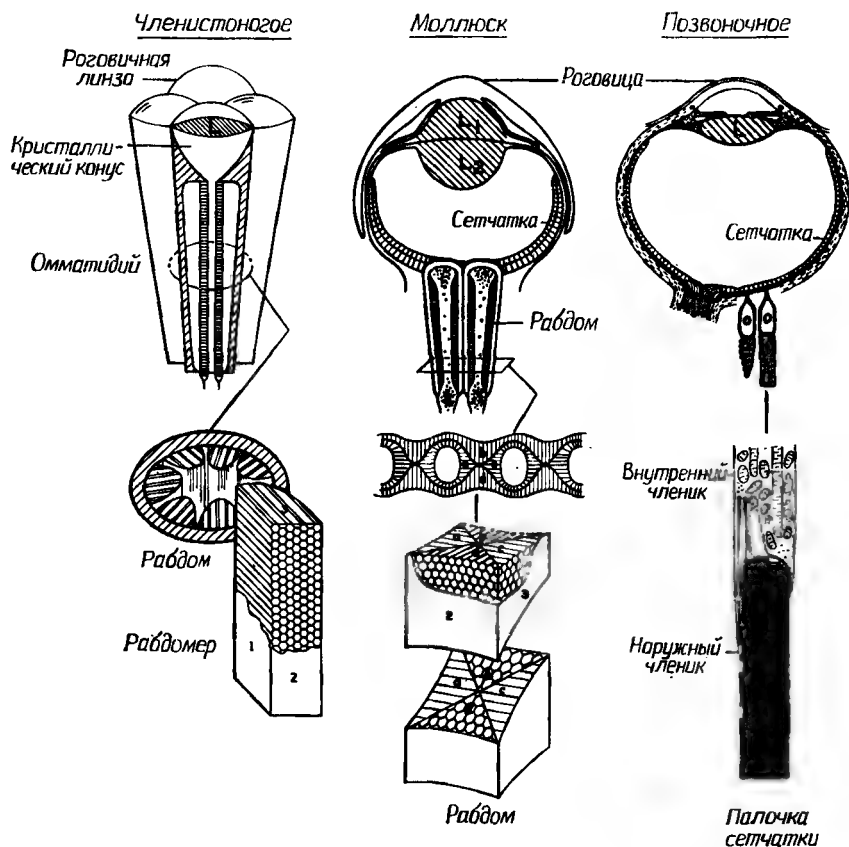


Рис. 9.22. Эволюция глаза, прослеживаемая при переходе от сложного глаза членистоногого к глазу моллюска и далее к глазу позвоночного. Показаны оптические и фоторецепторные структуры. (Wolken, 1971, p. 142.)

можем, следовательно, сделать вывод, что фоторецепторы обладают свойствами, присущими жидким кристаллам, поскольку они тоже реагируют на свет, изменение температуры и давления, на электрические сигналы и химические изменения в окружающей среде. Если те структуры, которые мы наблюдаем, действительно являются жидкокристаллическими, то понимание природы этого промежуточного состояния вещества становится очень важным для интерпретации свойств биологических структур на молекулярном уровне.

ЛИТЕРАТУРА

- Abrahamson E. W., Fager R. S. (1973). The chemistry of vertebrate and invertebrate visual photoreceptors, *Curr. Top. Bioenerg.*, 5, 125.
- Blasie J. K. (1972). Location of photopigment molecules in the cross-section of frog retinal disk membranes, *Biophys. J.*, 12, 191.
- Blaurock A. E., Wilkins M. H. F. (1969). Structure of frog photoreceptor membranes, *Nature* (London), 233, 906.
- Bouligand Y. (1972). Twisted fibrous arrangements in biological materials and cholesteric mesophases, *Tissue and Cell*, 4, 189.
- Bouligand Y. (1974). Recherches sur les texture des états mesophores, *J. Phys.* (Paris), 35, 215.
- Hubbard R., Kropf A. (1959). Molecular aspects of visual excitation, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 81, 442.
- Lubbock J. (1882). *Ants, Bees and Wasps* Appleton., New York.
- Luzzati V., Gulik-Krzywicki T., Tardieu A. (1968). Polymorphism of lecithins, *Nature* (London), 218, 1031.
- Miller W. H., Bernard G. D. (1968). Butterfly glow, *J. Ultrastruct. Res.*, 24, 286.
- Neville A. C. (1975). *Biology of the Arthropod Cuticle*, Springer-Verlag, Berlin and New York.
- Neville A. C., Caveney S. (1969). Scarabaeid (June) beetle exocuticle as an optical analogue of cholesteric liquid crystals, *Biol. Rev. Cambridge Philos. Soc.*, 44, 531.
- Rothschild K. J., Andrew J. R., De Grip W. J., Stanley H. E. (1976). Opsin structure probed by Raman spectroscopy of photoreceptor membranes, *Science*, 191, 1176.
- Schmidt W. J. (1935). Doppelbrechung. Dichroismus und Feinbau der Aussenglieder der Sehzellen vom Frosch, *Z. Zellforsch. Mikrosk. Anat.*, 22, 485.
- Schmidt W. J. (1937). Die Doppelbrechung von Karyoplasma, Zytoplasma und Metaplasma, *Protoplasma*, Monorg. II, Borntraeger, Berlin.
- Schmidt W. J. (1938). Polarisationsoptische Analyse eines Eiweisslipoidsystems erläutert am Aussenglied der Sehzellen, *Kolloid-Z.*, 85, 137.
- von Frisch K. (1949). Die Polarisation des Himmelslichtes als Faktor der Orientieren bei den Tänzen der Bienen, *Experientia*, 5, 397.
- von Frisch K. (1950). *Bees: Their Vision, Chemical Senses and Language*, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York (revised edition, 1971). [Имеется перевод: Фриш К. Пчелы, их зрение, обоняние, вкус и язык. — ИЛ.: М. 1955.]
- von Frisch K. (1967). *The Dance Language and Orientation of Bees*, Belknap Press, Cambridge, Massachusetts.
- Waterman T. H., Fernandez H. R., Goldsmith T. H. (1969). Dichroism of photosensitive pigment in rhabdoms of the crayfish *Orconectes*, *J. Gen. Physiol.*, 54, 415.
- Wolken J. J. (1961). A structural model for a retinal rod. In: *The Structure of the Eye* (K. Smelser, ed.), p. 173, Academic Press, New York.
- Wolken J. J. (1966). *Vision: Biochemistry and Biophysics of the Retinal Photoreceptors*, Thomas, Springfield, Illinois.
- Wolken J. J. (1971). *Invertebrate Photoreceptors: A Comparative Analysis*, Academic Press, New York.
- Wolken J. J. (1975). *Photoprocesses, Photoreceptors and Evolution*, Academic Press, New York.
- Wolken J. J. (1977). *Euglena: The photoreceptor systems for phototaxis*, *J. Protozool.*, 24, 518.

СТРУКТУРА ФИБРИЛЛЯРНЫХ БЕЛКОВ И ЭФФЕКТОРЫ

I. Введение

В гл. 9 основное внимание было уделено глазу — оптической и фоторецепторной структуре беспозвоночных и позвоночных, в том числе человека. У беспозвоночных кутикула и роговичная линза образованы по существу из одного и того же вещества — в обоих случаях им является полисахарид хитин. В процессе развития в кутикуле и роговичной линзе образуются ламеллы, причем при формировании этих структур ламеллы поворачиваются от слоя к слою, образуя спиральную структуру (рис. 9.14—9.17), напоминающую жидкий кристалл. Такая система способна изменять поляризацию света, и с ней связаны специфические особенности зрения беспозвоночных. Это приводит нас к необходимости более подробно описать роговицу глаза позвоночных (рис. 9.1). Однако, прежде чем сделать это, стоит рассмотреть свойства основного белкового вещества роговицы — коллагена.

II. Структуры фибриллярных белков

A. Коллаген

Коллаген — это структурный фибриллярный белок, обнаруженный у всех животных — от кишечнополостных до млекопитающих, от губок до человека; он является основным компонентом костей, хрящей, соединительной ткани, кожи и роговицы глаза позвоночных.

Коллаген состоит из волокон, образующих пучки. Каждое волокно, как это видно под электронным микроскопом, имеет характерную периодическую структуру (рис. 10.1, A). Коллагеновые волокна можно солиubilизировать с помощью 1 M NaCl или слабого раствора уксусной кислоты; если затем довести концентрацию NaCl до 5%, молекулы коллагена вновь агрегируют, образуя во-

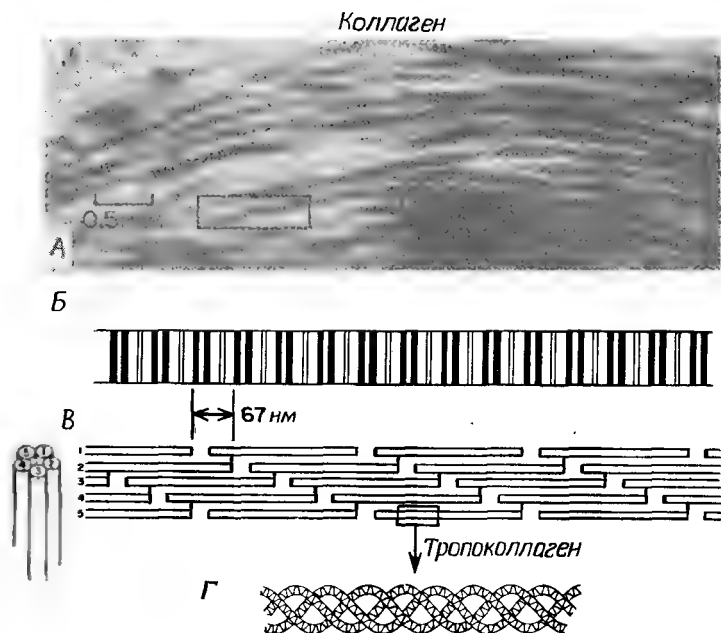


Рис. 10.1. А. Коллагеновые волокна на срезе мозга крысы. Б. Периодическая структура окрашенных волокон коллагена. Отмечен период 67 нм (в других волокнах коллагена он составляет 64—70 нм). В. Схематическое изображение расположения молекул тропоколлагена в коллагеновом волокне. Г. Структура тройной спирали тропоколлагена. Она образована тремя левыми спиралями, скрученными в тройную правую сверхспираль. (Dickerson, Geis, 1969.)

локна. Основной структурной единицей коллагена является молекула тропоколлагена. Считают, что молекулы тропоколлагена, располагаясь одна относительно другой со сдвигом на $\frac{1}{4}$ своей длины, образуют перекрывающиеся коллагеновые фибриллы; для них характерна поперечная исчерченность, причем расстояние между полосками составляет 67 нм (67—70 нм). Диаметр фибриллы около 0,5 мкм, но в слабом растворе уксусной кислоты или при окрашивании препаратов с целью исследования их под электронным микроскопом они набухают в шесть или более раз. Молекула тропоколлагена состоит из трех полипептидных цепей, закрученных одна вокруг другой и образующих тройную спираль (рис. 10.1, Б—Г) с шагом (один полный виток), соответствующим примерно 30 аминокислотным остаткам. Каждая полипептидная цепь состоит из остатков оксипролина, пролина и глицина. Структура тройной спирали тропоколлагена была предложена Ричем и

Криком (Rich, Grick, 1961) и Рамачандраном (Ramachandran, 1963) и является уникальной структурой, свойственной только фибриллярным белкам.

Прочность и устойчивость коллагена обусловлена наличием поперечных химических связей между молекулами. Поэтому любые структурные дефекты, затрагивающие поперечные связи между полипептидными цепями молекулы коллагена, имеют особое значение при повреждении клеток костной и других опорных тканей (Woodhead-Galloway, Hukins, 1976). Такого рода дефекты бывают обусловлены возрастными изменениями и различного рода патологическими состояниями, например диабетом.

Б. Роговица

Структурной молекулой роговицы глаза также является коллаген. Здесь волокна коллагена образуют ламеллы одинаковой толщины и выглядят как пачки пластин. Оси волокон соседних ламелл сильно наклонены друг относительно друга, как это имеет место в структуре роговичной линзы сложного глаза (рис. 9.15). Такая регулярная структура коллагена в роговице образует элементы дифракционной решетки, влияющей на рассеяние и прохождение света. Таким образом, для коллагена в роговице глаз позвоночных характерны те же структурные соотношения, что и для хитина в роговичной линзе глаза беспозвоночных (рис. 9.14).

III. Эффекторы: мышца и нерв

В процессе эволюции у некоторых организмов возникли специализированные структуры, предназначенные для передачи сигналов от рецепторов, — нервные клетки, а также структуры, осуществляющие ответ на сигнал, — мышечные клетки. Формирование нервных и мышечных клеток позволило организму более эффективно функционировать как единому целому.

Выше мы уже упоминали о ранних исследованиях Ринне (Rinne, 1933), касающихся жидких кристаллов, и о работах Нидхэма (Needham, 1950), относящихся к паракристаллическому состоянию в живых клетках. Как считал Нидхэм, наиболее поразительными примерами паракристаллических структур живых организмов являются поперечнополосатая мышца и миелинизированный нерв. Рассмотрим строение поперечнополосатой мышцы и миелинизированного нерва и попытаемся установить, есть ли сходство между их молекулярной структурой и молекулярной структурой жидких кристаллов.

А. Мышечная клетка

Мышечные клетки предназначены для сокращения — совершения организмом работы. Поперечнополосатые мышцы состоят из особых волокон — *миофибрилл*, вытянутых вдоль мышечной клетки (рис. 10.2, А). Миофибриллы — это стержни диаметром около 1 мкм. При наблюдении в световом микроскопе миофибриллы представляются *исчерченными*. Полосы повторяются с интервалом примерно 2 мкм. Каждая такая единица называется *саркомером* (рис. 10.2, А, Б). В поляризованном свете мышечные волокна обнаруживают *двулучепреломление*. Полосы обозначают разными буквами. Анизотропная темная полоса обозначается буквой А, изотропная светлая — буквой I. В пределах полосы I находится Z-линия; расстояние между этими *линиями* определяет длину саркомера (рис. 10.2, В).

Электронно-микроскопические исследования показывают, что миофибрилла состоит из толстых и тонких нитей. Толстые нити почти целиком состоят из белка *миозина*, а тонкие — из другого белка, *актина* (рис. 10.2, Б, В). Мышца сокращается, когда молекулы миозина вступают в специфическое взаимодействие с молекулами актина.

Актин и миозин можно экстрагировать из мышечной ткани. В растворе эти два белка образуют комплекс *актомиозин*. Сент-Дьёрди показал, что из осажденного актомиозинового комплекса могут быть реконструированы мышечные волокна, способные сокращаться при погружении в раствор АТФ. Сократительный аппарат мышечного волокна состоит почти целиком из трех белков — миозина, актина и тропомиозина. Примерно половина сухого веса этих сократительных белков приходится на долю миозина. Миозин является также ферментом, катализирующим отщепление фосфатной группы от АТФ. Высвобождающаяся при этом энергия расходуется на сокращение.

Мышечная система не так проста, как мы описали (рис. 10.2). Сигнал, инициирующий акт сокращения мышцы, состоит в высвобождении ионов кальция из связанных с мембраной цистерн в ответ на поступление нервного импульса. Сигнал воспринимается двумя дополнительными белками — *тропомиозином* и *тропомином*, расположенными вдоль активной нити. Согласно Коэну (Cohen, 1975), ионы кальция связываются с тропомином, в результате чего происходит изменение положения молекул тропомиозина и миозин вступает в контакт с молекулой актина. Однако механизм, с помощью которого тонкая актиновая нить вытягивается вдоль толстой миозиновой нити, ясен не до конца. Заслуга в выяснении структуры поперечнополосатых мышц принадлежит в первую очередь Хаксли (Huxley, 1973) и его сотрудникам, работавшим над этой проблемой в течение двух последних десятилетий.

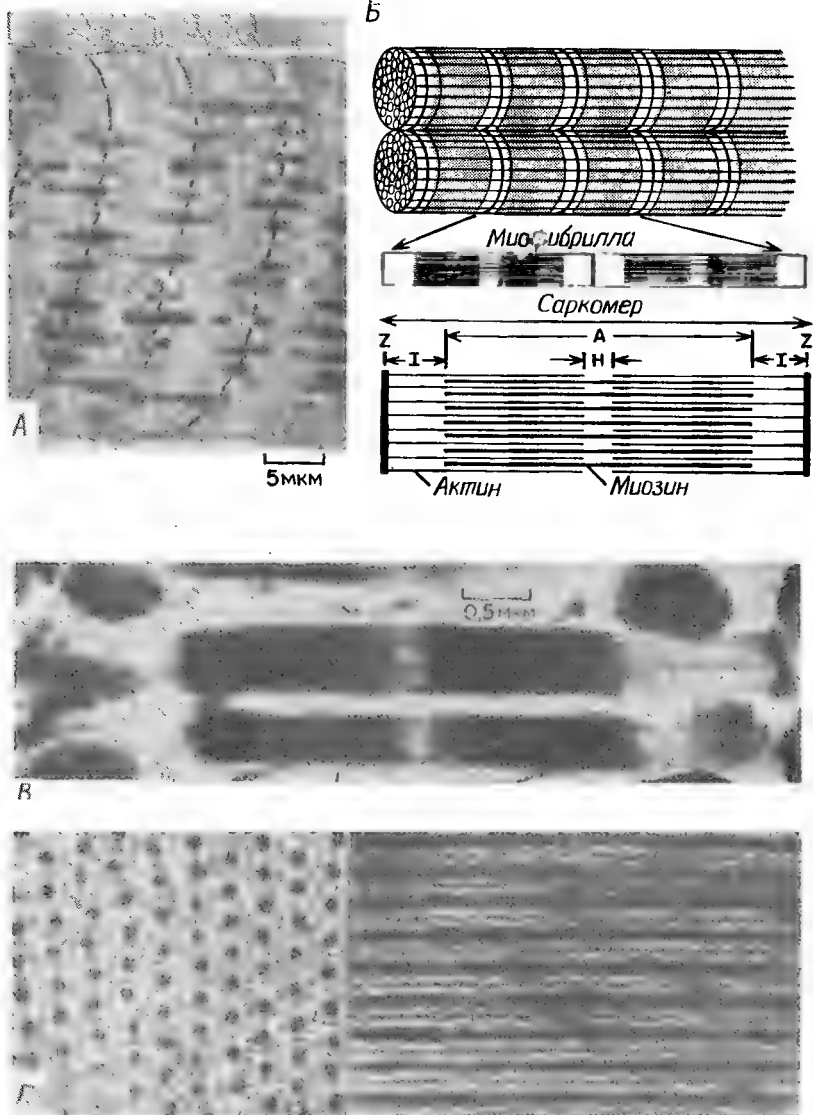


Рис. 10.2. А. Пучок мышечных волокон насекомого (американского хруща). Видны полосы, митохондрии и ламеллярная структура. Б. Схематическое изображение двух таких пучков миофибрилл. Показано расположение I-, A-, H-полос и Z-линий; видны также толстые миозиновые и тонкие актиновые нити. В. Продольный срез нескольких миофибрилл (ср. со структурой, изображенной на Б). Г. Поперечный и продольный срезы структуры, представленной на В, при большем увеличении.

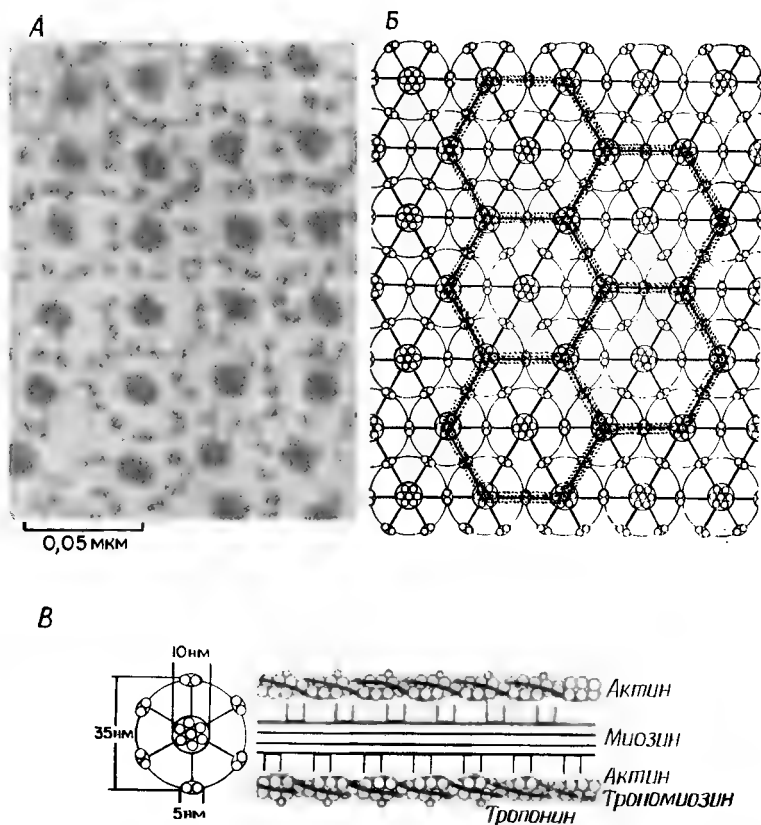


Рис. 10.3. А. Поперечный срез миофибриллы. Толстые миозиновые и тонкие актиновые нити упакованы в гексагональную структуру. Б. Схематическое изображение упаковки актина и миозина, построенное по электронной микрофотографии А. В. Схематическое изображение строения миофибриллы; показан актин, связанный с тропомиозином, и миозин. Это три основных белка миофибрилл.

Сходство между поперечнополосатой мышцей и смектическим жидким кристаллом было отмечено Нидхэмом (Needham, 1950). Позднее Эприл (April, 1975 a, b) высказал предположение, что миофибриллярная решетка поперечнополосатой мышцы может находиться более чем в одном жидкокристаллическом состоянии. Это предположение основано на результатах рентгеноструктурных исследований мышечных волокон ходильной ноги речного рака *Orconectes*, показавших, что в покое миофибриллы имеют молекулярную упаковку, аналогичную упаковке молекул в смектиче-

ском жидком кристалле. По-видимому, жидkokристаллическая решетка поперечнополосатой мышце нужна для обеспечения жесткости при передаче сил, действующих при сокращении, и для прикрепления гибких поперечных мостиков; в то же время она допускает сокращение мышцы с помощью механизма скользящих нитей (рис. 10.3).

Электронные микрофотографии продольного и поперечного среза мышцы американского хруща в области А-полосы (рис. 10.2, Г и 10.3, А) выявляют интересную картину пространственного расположения актина и миозина. На рис. 10.3, А актиновые нити сгруппированы в шесть дублетов, окружающих миозин, миозин же состоит из шести нитей, а возможно, имеется еще одна центральная нить. В поперечном сечении видна гексагональная упаковка, описанная Хаксли (Huxley, 1973). Мы схематически изобразили эту структуру на рис. 10.3, Б, используя свои электронные микрофотографии.

Сократительные белки обнаружены кроме мышц еще в жгутиках и ресничках (см. рис. 7.14 и 7.15), которые связаны с движением клеток и имеют строение, сходное со строением мышц (ср. рис. 7.17 и 10.3). Мышечные белки выделены также из грибов, простейших, водорослей и из клеточных стенок тех растений, которые изгибаются в ответ на механическое воздействие.

Итак, мы видим, что мышечная система более универсальна, чем думали раньше. Можно проследить связь между структурами, ответственными за движения, высокоспециализированными мышечными клетками и даже жидкими кристаллами.

Б. Нервная клетка

Нервная клетка — нейрон — имеет тело и отростки. Тело клетки содержит ядро, митохондрии, аппарат Гольджи, рибосомы, эндоплазматический ретикулум и микротрубочки (см. схему строения клетки, рис. 7.2). Из тела выступают древовидно ветвящиеся отростки — *дендриты*, по которым клетка получает сигналы от других нейронов. От тела клетки отходит нервное волокно — *аксон* (рис. 10.4). В структурном отношении аксон представляет собой цилиндр с проводящим сердечником, окруженным поверхностной мембраной с относительно высоким сопротивлением. Нервный импульс распространяется по аксону к его окончанию, являющемуся частью контакта двух нейронов — так называемого синапса. Здесь электрический сигнал преобразуется в химический в форме молекул нейромедиатора (например, ацетилхолина), выделяющихся из синаптических пузырьков и достигающих мембраны следующего нейрона. Более полное описание нервных клеток различного типа и их функционирования можно найти у Ходжкина (Hodgkin, 1964) и Катца (Katz, 1966).

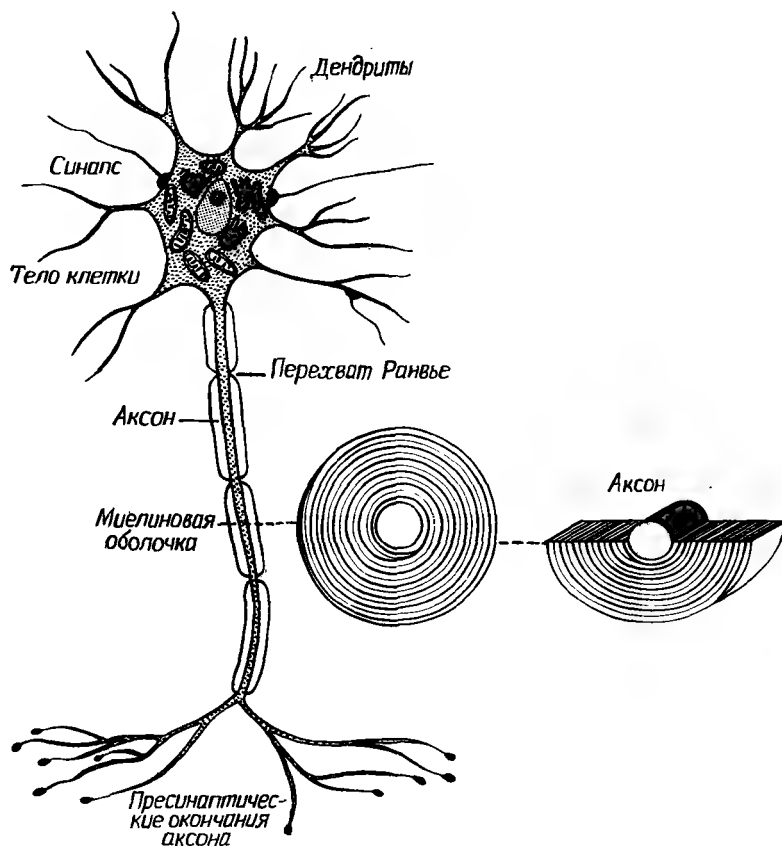


Рис. 10.4. Схематическое изображение типичной миелинизированной нервной клетки.

Из-за наличия отростков-аксонов нервной клетке необходима структурная основа, поскольку аксон не обладает такой высокой упорядоченностью, как мышца (рис. 10.2).

Интересным структурным аспектом представляется появление пузырьков и микротрубочек, содержащих фосфолипиды. Важной составной частью нервной клетки является мембрана — она тесно связана с процессом передачи сигналов.

В миелинизированном нервном волокне аксон окутан слоем миелина, образованным мембранами (рис. 10.4, 10.6, 10.7). Миелин обладает сильным двулучепреломлением и является высокоупорядоченной структурой. Он состоит из бимолекулярного слоя радиально ориентированных липидных молекул и concentрических

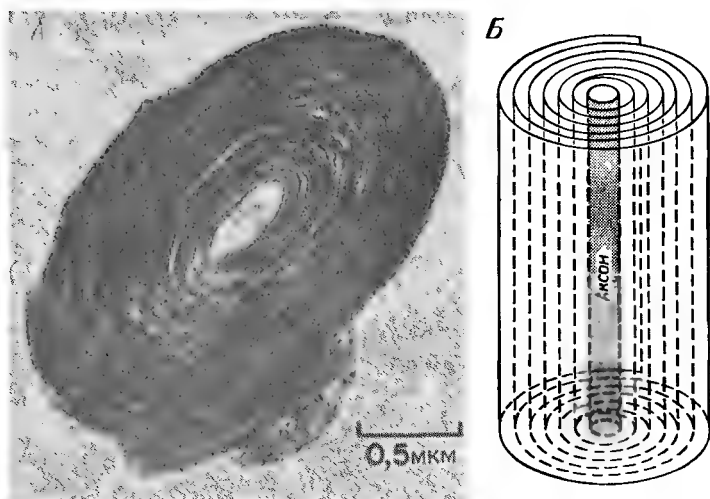


Рис. 10.5. А. Миелинизированный нерв в сетчатке лягушки. Б. Схематическое изображение миелиновой оболочки, окружающей аксон и состоящей из липидного и белкового слоев. (Wolken, 1966.)

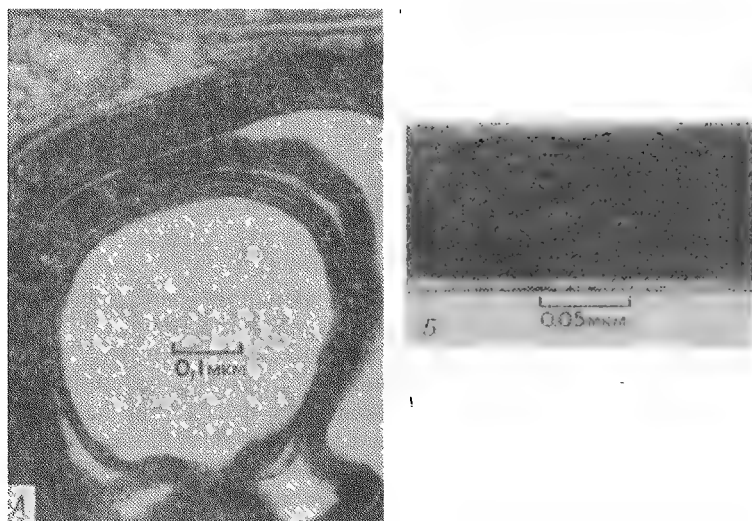


Рис. 10.6. А. Миелинизированный аксон в глазу *Copilia*. Б. Часть А при большем увеличении (ср. с рис. 10.4 и 10.5). (Wolken, 1975.)

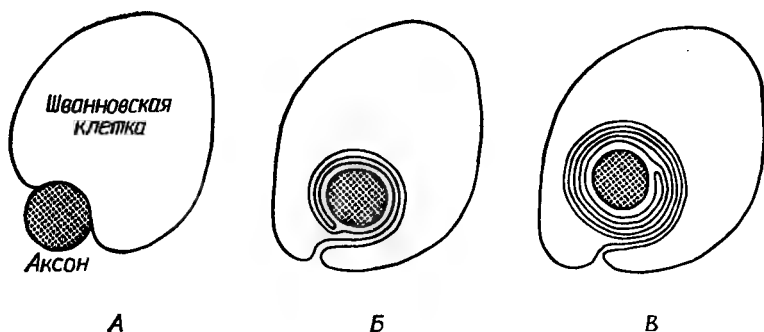


Рис. 10.7. Схематическое изображение процесса миелинизации. Показано внедрение аксона в шванновскую клетку (А) и последовательное наматывание мембраны шванновской клетки на аксон (Б, В).

ких слоев белка (рис. 10.5; см. также рис. 7.5, А и 7.9). Волокна автономной нервной системы в большинстве своем не миелинизированы — они лежат во впячиваниях плазматической мембраны шванновских клеток.

Немиелинизированные аксоны широко распространены у беспозвоночных. Один из таких аксонов, обнаруженный Янгом (Young, 1936) у кальмара (*Loligo*), был назван «гигантским». Гигантский аксон кальмара ведет себя как отдельная клетка. На обычных фотографиях он имеет вид прозрачного цитоплазматического цилиндра, окруженного тонким слоем соединительной ткани. В свежевыделенном гигантском аксоне цитоплазма находится в состоянии геля и обладает свойствами как жидкости, так и твердого тела. Для цитоплазмы гигантского аксона характерно слабое двулучепреломление, а по своей структуре она напоминает аксиально ориентированные белковые мицеллы.

IV. Замечания

Рассмотрение строения биологических структур, о которых шла речь в данной книге, показывает, что все они обладают некоторой упорядоченностью — это видно из многочисленных рисунков, сопровождающих описание. Конечно, выглядят эти структуры по-разному, в зависимости от методов визуализации. К этим методам относятся прежде всего микроскопия — поляризационная и электронная, а также световая дифракция, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия.

Для полипептидных цепей фибриллярных белков характерны три основные конфигурации: α -спираль (рис. 5.2 и 7.15), тройная

коллагеновая спираль (рис. 10.1) и β -структура (например, в шелке). Из этих архитектурных форм могут быть построены биологические структуры с самыми разными свойствами и функциями.

Мы попытались дать упрощенное описание биологических структур, которые на самом деле чрезвычайно сложны. О фибриллярных белках известно гораздо больше, чем здесь было сказано; читатель, интересующийся этим вопросом, может обратиться к работам, указанным в библиографии, а также к другим недавно выполненным работам. Чтобы понять молекулярную организацию и функцию коллагенового волокна, мышцы и нерва, необходимы дальнейшие исследования. Наша задача состояла в том, чтобы найти этим биологическим структурам рациональное объяснение, которое выявляло бы в их молекулярной организации свойства жидкокристаллического состояния.

ЛИТЕРАТУРА

- April E. W.* (1975a). Liquid-crystalline characteristics of the thick filament lattice of striated muscle, *Nature* (London), **257**, 139.
- April E. W.* (1975b). Myofilament lattice: Studies on isolated fibers, *J. Mechanochem. Cell Motil.*, **3**, 111.
- Cohen C.* (1975). The protein switch of muscle contraction, *Sci. Am.*, **233**, 36.
- Dickerson R. E., Geis I.* (1969). *The Structure and Action of Proteins*, Harper, New York.
- Hodgkin A. L.* (1964). *The Conduction of Nervous Impulses*, Thomas, Springfield, Illinois. [Имеется перевод: Ходжкин А. Нервный импульс. — М.: Мир, 1965.]
- Huxley H. E.* (1973). Structural changes during muscle contraction, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, **37**, 361.
- Katz B.* (1966). *Nerve, Muscle and Synapse*, McGraw-Hill, New York. Имеется перевод: Катц Б. Нерв, мышца, и синапс. — М.: Мир, 1969.]
- Needham J.* (1950). *Biochemistry and Morphogenesis*, p. 661, Cambridge Univ. Press, London and New York.
- Ramachandran G. N., ed.* (1963). *Aspects of Protein Structure*, p. 39, Academic Press, New York.
- Rich A., Crick F. H. C.* (1961). *J. Mol. Bio.*, **3**, 483.
- Rinne F.* (1933). Investigations and considerations concerning paracrystallinity, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 1016.
- Volken J. J.* (1966). *Vision: Biochemistry and Biophysics of the Retinal Photoreceptors*, p. 59, Thomas, Springfield, Illinois.
- Volken J. J.* (1975). *Photoprocesses, Photoreceptors and Evolution*, p. 59, Academic Press, New York.
- Woodhead-Galloway J., Hukins W. L.* (1976). Molecular biology of cartilage, *Endeavour*, **35**, 36.
- Young J. Z.* (1936). Structure of nerve fibres and synapses in some invertebrates, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, **4**, 1.

МЕМБРАНЫ

I. Введение

Мы уже не раз указывали на важность плазматических и внутриклеточных мембран для функционирования клеток различных типов, поскольку выяснение механизмов протекающих в клетке процессов прямо связано с установлением молекулярной организации этих мембран.

II. Молекулярная организация

Молекулярная организация мембран, молекулы, из которых они состоят, свойства и поведение этих структур довольно подробно описаны в работах Bretscher (1973), Chapman (1973), Guidotti (1972), Quinn (1976), Stein (1967) и в других статьях, на которые ссылаются указанные авторы. Мембраны — это сложные структуры, и мы не ставим перед собой цели рассказать все, что о них известно. Наша задача — попытаться выяснить, можно ли считать клеточные мембраны жидкокристаллическими системами. Соответствующую аналогию мы обнаруживали при рассмотрении самых разных клеточных структур. Остановимся теперь на свойствах и поведении липидов и белков, из которых построены мембраны.

Основные структурные молекулы биологических мембран — это липиды и фосфолипиды (рис. 5.5 и табл. 7.1), а также некоторые белки (табл. 9.1 и 11.1). Из табл. 11.1 видно, что соотношение между суммарным содержанием липидов и белков бывает разным, но в среднем оно составляет 50:50. Чтобы понять, как мембраны функционируют, необходимо знать расположение и взаимную ориентацию составляющих их белковых и липидных молекул.

В искусственные мембраны, реконструированные из фосфолипидов, были встроены белки, ферменты и пигменты. Такие мем-

Таблица 11.1
СОСТАВ РАЗЛИЧНЫХ МЕМБРАН¹

	Липиды, %	Белки, %
Эритроциты быка	30—40	60—70
Эритроциты человека	40	60
Миелин	75	25
Миелиновая оболочка (нерв)	45—60	20—40
Мозг быка	18—23	73—78
Мембраны митохондрий	20—50	50—60
Внутренние мембраны митохондрий из сердца быка	25	75
Ламеллы хлоропласта	50	50

¹ Данные взяты из работ Haggis et al. (1935) и Branton, Park (1968).

браны были исследованы с помощью светового и электронного микроскопов, а также рентгеноструктурным методом и различными спектроскопическими методами. Все это позволило получить много сведений о структуре и свойствах как искусственных мембран, так и изолированных клеточных мембран и мембран *in situ*.

Фосфолипиды в воде набухают и образуют многочисленные сферические тела, состоящие из концентрических слоев — ламелл и воды, заключенной между ними (рис. 5.6 и 5.7). Под действием ультразвука эти фосфолипидные тела образуют пузырьки, называемые липосомами (Bangham, 1968), диаметром около 250 Å; липидные слои имеют толщину порядка 50 Å. И фосфолипидные структуры, образующиеся в воде, и липосомы — это жидкокристаллические системы, напоминающие миелиновые фигуры в клетке (рис. 7.9). Читатель, интересующийся этим вопросом, может обратиться к материалам последнего симпозиума «Липосомы» (Parahadjopoulos, 1978).

Состояние фосфолипидов в сильной степени зависит от температуры; при нагревании они совершают эндотермический переход из кристаллического состояния, или геля, в жидкокристаллическое состояние при температуре, существенно более низкой, чем истинная температура плавления (около 200°C); этот переход связан с возрастанием конформационной свободы жирнокислотных «хвостов» липидных молекул. Температура перехода растет с увеличением длины цепи жирных кислот и падает с увеличением степени ее ненасыщенности (Lee, 1975).

Ниже температуры перехода, в гелеобразной (кристаллической) фазе, фосфолипиды имеют бислойную структуру; цепи жирных кислот упакованы в гексагональную решетку, где их движе-

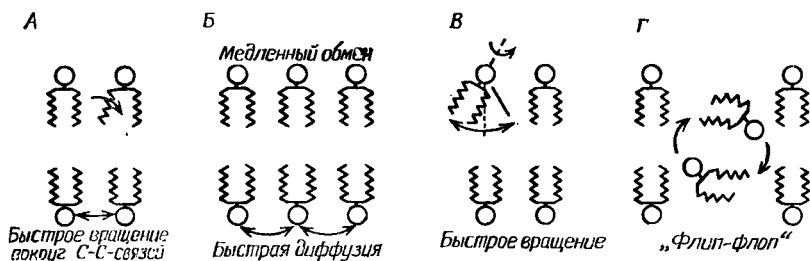


Рис. 11.1. Подвижность углеводородных цепей фосфолипидов. А. Быстрое вращение вокруг С—С-связей в углеводородной части фосфолипидной молекулы. Б. Латеральная диффузия в плоскости мембраны. В. Вращение фосфолипидной молекулы. Г. Перескок молекул фосфолипида с одной стороны бислоя на другую («флип-флоп»).

ние существенно анизотропно и ограничено. При переходе площадь поверхности, которую занимает молекула липида, увеличивается на 50%, и становится возможным движение относительно С—С-связей жирнокислотных цепей. Это движение в липидных бислоях изучалось методом ^{13}C -ЯМР; ЯМР-сигналы наблюдались для многих атомов углерода, образующих цепочку молекулы жирной кислоты. Было обнаружено, что в молекуле фосфолипида, находящегося в жидкокристаллической фазе, могут происходить движения разного рода. Данные о движении относительно С—С-связей в жирных кислотах, полученные методом ^{13}C -ЯМР, привели к выводу о возможности поворота всей липидной молекулы (остающейся в плоскости бислоя) относительно оси. Перемещения в фосфолипидной цепи схематически представлены на рис. 11.1.

Чем меньше степень ненасыщенности входящих в состав мембран фосфолипидов, тем менее текучи мембраны. Текучесть компонентов клеточных мембран можно охарактеризовать, исследуя диффузию через них молекул и ионов. Естественно предположить, что состояние фосфолипидов в мембране — гелеобразное или жидкокристаллическое — будет существенно влиять на свойства мембраны. Например, небольшие молекулы смогут относительно легко проникать через мембрану, когда фосфолипиды находятся в жидкокристаллическом состоянии, и с трудом, когда они находятся в фазе геля.

Белки мембран охарактеризованы недостаточно полно, точно не известна и структура мембран (за несколькими исключениями). Вообще говоря, белки могут быть локализованы как на поверхности мембраны (периферические белки), так и в ее толще. Наружные белки можно экстрагировать с помощью водных растворов, изменяя рН и/или ионную силу. Внутренние белки удаётся

выделить только с помощью детергентов, поверхностно-активных веществ или органических растворителей, солюбилизирующих липиды. Периферические белки располагаются на поверхности мембраны и связаны с нею главным образом силами электростатического взаимодействия. Внутренние белки включены в мембрану и удерживаются там в основном вандерваальсовыми силами.

Белки с небольшим молекулярным весом могут образовывать с водой собственные жидкокристаллические структуры, особенно если степень полярности белков столь же высока, как у фосфолипидов. В этом случае полярная часть молекулы белка растворяется в воде, а органическая часть — в органических липидах клеточной мембраны.

III. Модели мембран

После того как Даниелли и Дэвсон (Danielli, Davson, 1935) построили свою модель мембраны, были предприняты разного рода попытки модифицировать ее. Вандеркоо и Грин (Vanderkooi, Green, 1971) предположили, что некоторые мембранные белки не несут никакого суммарного заряда, а являются бимодальными, т. е. у молекул этих белков есть полярные и неполярные группы, как у фосфолипидов. Глобулярные белки могут прямо встраиваться в липидный бислой своими углеводородными цепями, а их полярные группы будут связаны с головками липидов.

Еще одна структурная модель была построена Зингером и Николсоном (Singer, Nicholson, 1972); она привлекательна тем, что имеет много свойств, присущих реальной мембране. Предполагается, что белки могут «плавать» в липидах, поскольку, как известно, белки и липиды в жидком (или расплавленном) состоянии подвижны. Кроме того, в одной и той же мембране могут быть и твердые, и жидкие области, и, как отмечает Олдфилд (Oldfield, 1973), возможно, некоторые липиды в составе мембран находятся в кристаллическом состоянии. Обзоры структурных моделей клеточных мембран можно найти в работах Bretscher (1973), Capaldi et al. (1973), Eisenburg, McLaughlin (1976), Meyers, Burger (1977).

Различные модели мембран схематически представлены на рис. 11.2. На рис. 11.2, А все белки изображены находящимися на поверхности липидных слоев. На рис. 11.2, Б показано, что некоторые белки погружены в толщу липидного слоя (где они могут перемещаться посредством поступательной и вращательной диффузии; рис. 11.2, В). На рис. 11.2, Г молекула белка пронизывает весь липидный бислой. На рис. 11.2, Д одни белки располагаются на поверхности липидных слоев, а другие лежат между ними. Рис. 11.2, Е иллюстрирует вариант модели, в котором на перифе-

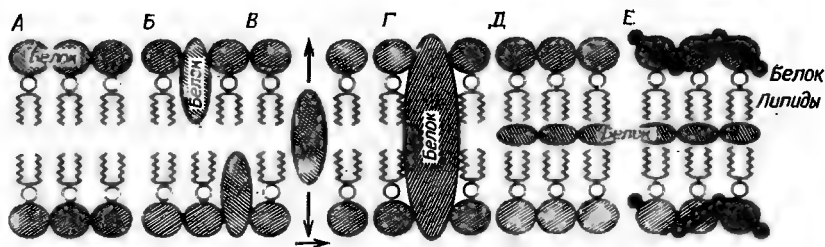


Рис. 11.2. Модели мембраны. А. Простой липидный бислой со связанными белковыми молекулами. Б. Липидный бислой, в котором белки находятся не только на поверхности, но и между липидами. В. Молекула белка может перемещаться путем поступательной и вращательной диффузии. Г. Белковая молекула пронизывает всю толщу мембраны. Д. Липидный бислой, в котором белки расположены не только по периферии, но и внутри бислоя. Е. Мембрана аналогична Д, но на периферические белки навит в виде α -спирали еще один белок.

рические белки навивается еще один белок, образуя α -спираль, как в актиновых витках мышцы (рис. 10.3). Эти модели показывают, что белки могут быть организованы в структуре мембраны самыми разными способами — они могут располагаться на поверхности липидных слоев, могут быть погружены в них, пронизывать всю толщу мембраны и т. д.

Примером высокоспециализированной мембраны может служить мембрана бактериальной клетки *Halobacterium halobium*, растущей на солнечном свете при высокой концентрации соли (25% NaCl) и при температуре 44°C. Ее клеточная мембрана представляет собой сложную систему, в которой зрительный пигмент родопсин находится в «пурпурной мембране» клетки. В модели мембраны, построенной Анвином и Хендерсоном (Unwin, Henderson, 1975), предполагается, что молекулы белка состоят из семи α -спиральных стержней, ориентированных перпендикулярно плоскости мембраны. В единичной ячейке девять α -спиралей (по три от каждой из трех молекул белка) образуют внутреннее кольцо, которое окружено наружным кольцом из остальных двенадцати α -спиралей. Пространство между соседними кольцами заполнено молекулами липидных бислоев.

IV. Замечания

Главной структурной единицей клеточных мембран является липидный бислой, состоящий в основном из фосфолипидов (рис. 5.5 и табл. 7.1). Фосфолипиды в воде образуют жидкие

кристаллы, которые напоминают миелиновые фигуры, обнаруживаемые в клетке. Таким образом, скелетная структура мембраны определяется молекулярной упаковкой линидов. С липидным бислоем связаны белки и ферменты.

Универсальной модели, применимой для всех биологических мембран, не существует; мы привели в этой главе схемы различных клеточных мембран (рис. 11.2), точнее всего отвечающие современным представлениям и имеющимся экспериментальным данным.

Мембраны — это не статические, а динамические структуры, образующие их молекулы обладают подвижностью. Опыты с использованием меток показывают, что, хотя компоненты мембраны неспособны быстро перескакивать с одной стороны бислоя на другую, большую часть остальных типов движения они могут совершать. Липидный матрикс мембраны, по-видимому, обладает текучестью, и погруженные в него молекулы могут перемещаться довольно свободно.

Динамическая природа мембраны проявляется, в частности, в быстрых молекулярных движениях относительно C—C-связей углеводородной части липидной молекулы. Липиды могут совершать поступательное движение и быстро диффундировать в плоскости мембраны (латеральная диффузия) (рис. 11.1). Хотя известно, что латеральная диффузия липидов совершается достаточно быстро, ориентация липидов в разных участках мембраны может различаться (Бергельсон, Барсуков, 1977). Белковые молекулы тоже совершают аналогичные движения, но с меньшей скоростью. Многие мембраны обладают свойствами, присущими статическим системам, поскольку не все они характеризуются высокой текучестью; текучесть мембран зависит от их липидного состава. В граничных слоях, где липиды растворены в воде, их структура довольно статична. Подвижность белков в мембране зависит от окружающих данный белок липидов и от степени взаимодействия между этими липидами и другими белками в мембране.

В предыдущих главах мы рассмотрели мембраны ряда клеток (рис. 7.8 и 7.9), мембраны хлоропластов (рис. 8.2—8.5), митохондрий (рис. 7.11 и 7.12), поперечнополосатых мышц (рис. 10.2 и 10.3) и миелинизированных нервов (рис. 10.4—10.7), а также мембраны палочки сетчатки глаза позвоночных (рис. 9.2—9.4) и рабдома глаза беспозвоночных (рис. 9.8—9.11). Хотя эти мембраны выполняют разные функции, они тем не менее обладают некоторыми общими структурными свойствами и сходным поведением.

Что касается функционирования мембраны, то мы пришли к выводу, что клеточные мембраны являются жидкокристаллическими системами и что через такие системы может осуществляться перенос ионов и молекул — требование, которому должны удовлетворять все клеточные мембраны.

ЛИТЕРАТУРА

- Bangham A. D. (1968). *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, **18**, 29—95.
- Bangham A. D. (1978). Uses of lipid vesicles: An overview. In: *Liposomes and their uses in biology and medicine*, Ann. New York Acad. Sci., **308**, 2—7.
- Бергельсон Л. Д., Барсуков Л. И. (1977). Topological asymmetry of phospholipids in membranes, *Science*, **197**, 224.
- Branton D., Park R. B., eds. (1968). *Biological Membrane Structure*, pp. 13 and 14, Little, Brown, Boston, Massachusetts.
- Bretscher M. S. (1973). Membrane structures: Some general principles, *Science*, **181**, 622.
- Capaldi R. A., Komar H., Hunter D. R. (1973). Isolation of a major hydrophobic protein of mitochondrial inner membrane, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **55**, 655.
- Chapman D. (1973). Some recent studies of lipids, lipid-cholesterol and membrane systems, *Biol. Membr.*, **2**, 91.
- Danielli J. F., Dawson H. (1935). A contribution to the theory of permeability of thin films, *J. Cell. Comp. Physiol.*, **5**, 495.
- Eisenburg M., McLaughlin S. (1976). Lipid bilayers as models of biological membranes, *BioScience*, **26**, 436.
- Guidotti G. (1972). Membrane proteins, *Annu. Rev. Biochem.*, **41**, 131.
- Haggis G. H., Michie D., Muir A. R., Roberts K. B., Walker P. M. B. (1965) *Introduction to Molecular Biology*, p. 161, Wiley, New York.
- Lee A. G. (1975). Interactions within biological membranes, *Endeavour*, **34**, 67.
- Meyers D. I., Burger M. M. (1977). Puzzling role of cell surfaces, *Chemistry*, **50**, 36.
- Oldfield E. (1973). Are cell membranes fluid? *Science*, **180**, 982.
- Papahadjopoulos D., ed. (1978). *Liposomes and their uses in biology and medicine*, Ann. New York Acad. Sci., **308**, 1—462.
- Quinn P. J. (1976). *The Molecular Biology of Cell Membranes*, Univ. Park Press, Baltimore, Maryland.
- Singer S. J., Nicholson G. L. (1972). The fluid mosaic model of the structure of cell membranes, *Science*, **175**, 720.
- Stein W. D. (1967). *The Movement of Molecules across Cell Membranes*, Academic Press, New York.
- Unwin P. N. T., Henderson R. (1975). Molecular structure determination by electron microscopy of unstained crystalline specimens, *J. Mol. Biol.*, **94**, 425.
- Vanderkooi G., Green D. E. (1971). New insights into biological membranes structure, *BioScience*, **21**, 409.

Применение жидких кристаллов в медицине; резюме

Глава 12

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ В МЕДИЦИНЕ

I. Введение

В предыдущих главах мы рассмотрели строение многих структур живой клетки с точки зрения их жидкокристаллических свойств; при этом особое внимание было уделено клеточным мембранам. Однако одним из первых приложений жидких кристаллов к биологическим системам было использование их в качестве аналитического инструмента для контроля за температурой тела (говоря о диагностических методах, позволяющих получить картину температурных градиентов, сейчас обычно используют термин *термография*). Жидкие кристаллы играют также определенную роль при различных патологических состояниях у человека, например при атеросклерозе, желчнокаменной болезни и серповидноклеточной анемии.

II. Измерение температуры

A. Общие вопросы

Жидкие кристаллы, используемые в такого рода измерениях, — это холестерические структуры, цвет которых зависит от температуры. Температурный интервал, в котором разные хиральные соединения или их смеси (например, сложные эфиры холестерина) находятся в жидкокристаллическом состоянии, различается. При повышении температуры в этом интервале окраска кристаллов меняется с ярко-красной на желтую, затем на зеленую, синюю, фиолетовую; наконец, с переходом в изотропную жидкость окраска пропадает. При охлаждении цвета меняются в обратном порядке. Термография (тепловая картография) основана на теплообмене путем теплопроводности между чувствительной жидкокристаллической пленкой и исследуемой поверхностью.

Таблица 12.1

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ, В КОТОРЫХ ПРОИСХОДИТ
ИЗМЕНЕНИЕ ЦВЕТА РАЗЛИЧНЫХ СМЕСЕЙ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ
ХОЛЕСТЕРИНА¹**

	Соотношение	Температурный интервал, °C
Олеилкарбонат, ацетат	80:20	0—4
Олеилкарбонат, фенилкарбонат	80:20	14—16
Олеилкарбонат, ацетат	95:5	16—18
Олеилкарбонат, нонаноат, бензоат	65:25:10	17—23
Олеилкарбонат, нонаноат, бензоат	70:10:20	20—25
Метилкарбонат, нонаноат	20:80	22—47
Нонаноат, олеат, кротонат	25:55:20	22—25
Нонаноат, олеат, кротонат	10:70:20	24—26
Олеилкарбонат, нонаноат, бензоат	45:45:10	26,5—30,5
Олеилкарбонат, нонаноат, бензоат	43:47:10	29—32
Олеилкарбонат, нонаноат, бензоат	44:46:10	30—33
Олеилкарбонат, нонаноат, бензоат	38:52:10	33—36
Олеилкарбонат, нонаноат, бензоат	32:58:10	36—39
Нонаноат, олеат, кротонат	30:60:10	40—42
Нонаноат, пропионат	80:20	45—65
Нонаноат, бутират	80:20	55—57
3-фенилпропионат, нонаноат	20:80	64—67
Циннамат, нонаноат	90:10	140—250

¹ Данные взяты из работы Elser, Ennulat (1976; p. 135) с изменениями.

Таблица 12.2

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ, В КОТОРЫХ ПРОИСХОДИТ
ИЗМЕНЕНИЕ ЦВЕТА РАЗЛИЧНЫХ СМЕСЕЙ ЭФИРОВ
ХОЛЕСТЕРИНА¹**

Температурный интервал, °C	Олеилкарбонат, %	Нонаноат, %	Бензоат, %
30—33	44	46	10
31—34	42	48	10
32—35	40	50	10
33—36	38	52	10
34—37	36	54	10
35—38	34	56	10
36—39	32	58	10
37—40	30	60	10

¹ Данные взяты из работы Elser, Ennulat (1976; p. 73) с изменениями.

Некоторые калиброванные смеси веществ, используемые в термографии, имеются в продаже. В табл. 12.1 приведен перечень смесей, охватывающих температурный интервал $0-250^{\circ}\text{C}$, а в табл. 12.2 перечислены смеси, которые могут использоваться для измерения температуры в области $30-40^{\circ}\text{C}$, причем ширина температурного интервала, где каждая из смесей оказывается окрашенной, составляет 3°C . Заметим, что все смеси состоят из одних и тех же компонентов и различаются только соотношением между этими компонентами. Разные смеси оказываются окрашенными в разных температурных интервалах — свойство, оказывающееся очень полезным при диагностике.

Определение температуры с помощью холестерических жидких кристаллов имеет ряд преимуществ перед другими методами. Одно из них состоит в том, что окраска не зависит от толщины пленки. Отраженный от пленки холестерика свет поляризован по кругу — вправо или влево в зависимости от смеси. Появление цвета — это эффект, возникающий на поверхности объемной винтовой структуры. Объемный характер винтовой структуры и независимость селективного отражения от того, поляризован падающий свет или нет, и приводят к появлению специфической окраски у холестерических пленок. Для холестерического жидкого кристалла характерно селективное отражение; отраженный свет является дополнительным к прошедшему. Если обычный свет разделить на два пучка и поляризовать их в разных направлениях, то один из них, с круговой поляризацией одного знака, пройдет через пленку, а другой, с поляризацией другого знака, полностью отразится. Знак поляризации при отражении не изменяется. Иными словами, если левополяризованный свет отражается от левовинтовой холестерической пленки, он остается левополяризованным.

Цвет отраженного света зависит 1) от температуры жидкокристаллической пленки, 2) от угла падения света на пленку, 3) от угла отражения света от пленки и 4) от природы соединения.

Одно из принципиальных преимуществ жидких кристаллов — это возможность точно измерять с их помощью температуру поверхности и отмечать границы областей с повышенной температурой. Для проведения анализа температуры одной поверхности может потребоваться несколько жидкокристаллических термометров. На воздухе жидкокристаллические пленки постепенно разрушаются. Однако если покрыть их слоем агар-агара, желатины или других полимерных материалов, то время жизни пленок можно неограниченно увеличить.

Б. Применение

Будучи по своей природе «химическими», жидкокристаллические термометры явили собой первое крупное достижение в «неэлектронных» методах измерения температуры за последние 150 лет. В продаже имеются удобные термометры для измерения температуры полости рта. Жидкие кристаллы более чувствительны, чем многие другие температурные индикаторы. Помимо этого они обладают гибкостью дисплея: воспроизведение может быть цифровым, буквенным или символическим. Размер дисплея можно по желанию менять.

Как температурные датчики жидкие кристаллы обладают довольно высокой точностью — примерно $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$, что вполне достаточно для большинства медицинских применений. Они лишены недостатков, связанных с отсчетом показаний, — в частности, здесь отсутствует проблема параллакса. Жидкий кристалл реагирует на изменение температуры практически мгновенно, тогда как процедура измерения с помощью спиртового или ртутного термометра занимает несколько минут.

В медицине холестерические жидкие кристаллы используются для измерения температуры полости рта, для термографии кожи, в гинекологии, невропатологии, онкологии, педиатрии, хирургии, подиатрии и зубоветеринарной практике. Более конкретно — жидкие кристаллы используются, например, при диагностике рака легких, для определения положения плаценты, для оценки кровоснабжения конечностей и для наблюдения за изменением температуры кожи при заболеваниях симпатической нервной системы. Такие наблюдения позволяют врачу определить, не повреждены ли нервные волокна и кровеносные сосуды. Непрерывная регистрация температуры больших участков кожи создает более детальную и ясную картину состояния кровообращения, чем при измерении температуры по точкам с помощью термопар и термисторов.

Опухоль обычно имеет более высокую температуру, чем окружающие ее ткани; это позволяет уточнить локализацию опухоли и сохранить как можно больше неповрежденной ткани, облегчив тем самым заживление раны.

Ткань плаценты также отличается более высокой температурой. Пользуясь этим в акушерской практике, можно своевременно диагностировать серьезную патологию и вовремя сделать кесарево сечение.

В местах ожогов третьей степени температура кожи ниже, чем в области ожогов второй степени; жидкие кристаллы могут быть использованы для определения степени ожога и его площади; это позволяет сделать лечение более эффективным и ускорить образование корки.

В. Детектирование химических веществ

1. Изменение цвета жидкого кристалла

Многие вещества, диффундируя в холестерическую жидкую пленку, меняют шаг спирали, а следовательно, длину волны и цвет отраженного света. Под действием паров различных реагентов разные холестерические жидкие кристаллы или их смеси приобретают разную окраску. Если вещество, растворенное в холестерическом жидком кристалле, удалить путем испарения, исходный цвет кристалла восстановится. Если же растворенное вещество вступит в химическую реакцию с жидким кристаллом, произойдет необратимое изменение цвета.

Чувствительность метода детектирования различных химических веществ с помощью жидких кристаллов достигает миллионных долей и часто оказывается недостатком, поскольку пленка может активироваться даже примесями из атмосферы. Нередко измерениям мешает отсутствие селективности. Например, два разных спирта в сходных условиях могут вызвать одинаковое изменение цвета пленки.

Пленки, изготавливаемые обычным способом, на воздухе окисляются, гидролизуются и разрушаются под действием солнечного света. Защитное покрытие пленок повышает их долговечность, однако такие пленки нельзя использовать для детектирования паров.

2. Обоняние

Жидкокристаллические системы, по-видимому, играют роль и в восприятии запаха (обоняние). В носовых ходах молекулы, очевидно, упакованы в ламеллярные или гексагональные структуры (мембраны); ощущение запаха возникает в результате проникновения в эти структуры молекул того или иного пахучего вещества и определенной перестройки структур. Обоняние, таким образом, можно связать с проникновением детектируемых молекул в упорядоченные жидкокристаллические системы. Ощущение запаха притупляется при слишком большом количестве данного вещества и/или при очень сложной смеси различных веществ.

III. Болезни

В этом разделе мы рассмотрим некоторые болезни, для диагностики которых используются жидкие кристаллы. Кроме атеросклероза, желчнокаменной болезни и серповидноклеточной ане-

мии, мы упомянем здесь и некоторые более редкие заболевания, так или иначе связанные с жидкими кристаллами, и обсудим роль жидких кристаллов в процессах старения и развития опухолей.

А. Атеросклероз

Из лабораторных исследований хорошо известно, что фосфолипиды (такие, как лецитин и сфингомиелин), набухая в воде, образуют ламеллярные жидкокристаллические структуры. Схематическое описание молекулярной упаковки в таких бислойных структурах было дано в гл. 3. Эти водно-липидные системы чувствительны к изменению температуры и при понижении температуры совершают фазовый переход, сопровождающийся изменением степени упорядоченности. Фосфолипиды, выделенные, скажем, из тканей мозга или из мембран эритроцитов, в воде тоже образуют жидкокристаллические структуры. Холестерин нерастворим в воде, и в живых системах он может осаждаться в виде моногидрата холестерина, образуя, например, камни в желчном пузыре и атеросклеротические бляшки. Аналогичным образом ведут себя сложные эфиры холестерина. Однако в случае трехкомпонентной

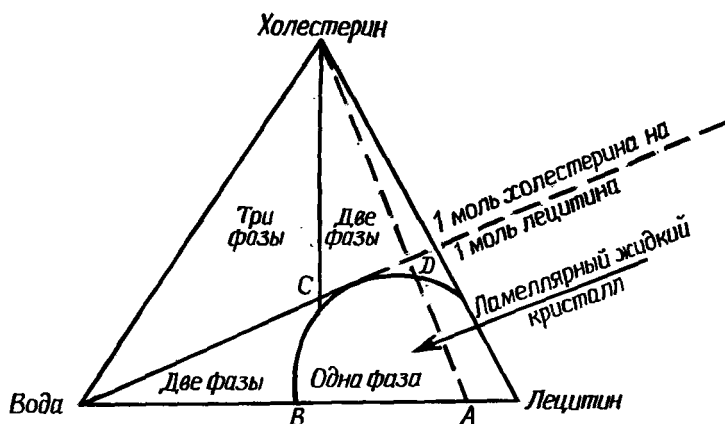


Рис. 12.1. Фазовая диаграмма для трехкомпонентной системы холестерин — лецитин — вода. Однофазная область — это гомогенная ламеллярная жидкокристаллическая фаза. Вдоль стороны треугольника холестерин — вода взаимная растворимость компонентов полностью отсутствует. Вдоль оси лецитин — вода между точками А и В образуется ламеллярная жидкокристаллическая фаза. При большем содержании воды жидкокристаллическая фаза и вода находятся в равновесии; оптическими методами выявляются анизотропные капли. Вдоль оси холестерин — лецитин в двухфазной области в равновесии находятся жидкий кристалл и холестерин. (Эта диаграмма дает лишь качественное представление о фазах системы.)

системы из лецитина, холестерина и воды холестерин, растворяясь в воде и лецитине, образует жидкокристаллическую систему. Концентрация холестерина при этом может доходить до 1 моля холестерина на 1 моль лецитина. При более высоких концентрациях холестерина он выпадает в осадок в виде моногидрата холестерина. Полная фазовая диаграмма трехкомпонентной системы холестерин — лецитин — вода представлена на рис. 12.1. Четырехкомпонентная система (например, холестерин, эфир холестерина, лецитин и вода) может в какой-то мере моделировать природу процессов, протекающих при атеросклерозе.

Некоторое представление о веществах, ответственных за утрату эластичности артерий, может дать химический анализ отложений на артериальной стенке. Такого рода анализ у ряда пациентов дает результаты, хотя и полезные, но не всегда точные. Соответствующие данные носят качественный, а не количественный характер. Заметим, что большую часть отложений составляют сложные эфиры холестерина. Возникает естественный вопрос — какие именно эфиры? Представление об этом дает табл. 12.4.

Хотя данные в табл. 12.3 и 12.4 лишь приближенные, они свидетельствуют о том, что сложные эфиры холестерина играют важную роль в организме.

Многие недавно выполненные исследования природы атеросклеротического процесса были посвящены 1) установлению свойств и метаболизма специфического сывороточного липопротеида, переносящего холестерин и его сложные эфиры, 2) исследованию гистологии, химического состава, биохимических процессов и метаболизма у соответствующих клеток и химического состава стенок артерий.

Рассмотрим теперь вопрос о физическом состоянии липидов, холестерина и некоторых его сложных эфиров в живой клетке с точки зрения их жидкокристаллических свойств. В атеросклеро-

Таблица 12.3

**СОДЕРЖАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ЛИПИДОВ
В АТЕРОСКЛЕРОТИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ¹**

Липиды	Содержание липидов, %	
	отложения	непораженная область
Эфиры холестерина	95	39
Свободный холестерин	2	18
Фосфолипиды	1	39
Триглицериды	2	4

¹ Из работы Hata, Insull (1973) с изменениями. Эти данные приближенные; более точные данные можно найти в оригинальной работе.

Таблица 12.4

**СОДЕРЖАНИЕ ХОЛЕСТЕРИНОВЫХ ЭФИРОВ РАЗЛИЧНЫХ
ЖИРНЫХ КИСЛОТ
В АТЕРОСКЛЕРОТИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ¹**

Жирная кислота	Число атомов углерода	Число двойных связей	Полное содержание эфиров жирных кислот в отложениях, %	
			отложения	непораженная область
Миристиновая	14	0	1	1
Пальмитиновая	16	0	9	11
Стеариновая	18	0	2	2
Олеиновая	18	1	50	38
Линолевая	18	2	15	28

¹ Из работы Nata, Insull (1973) с изменениями. Эти данные приближенные; более точные данные можно найти в оригинальной работе.

тических поражениях содержатся в большом количестве липиды (холестерин, эфиры холестерина и фосфолипиды); скорость обмена холестерином между атеросклеротическими бляшками (жидкокристаллической фазой) и истинным раствором мала, и, следовательно, основная часть липидов в поражениях термодинамически устойчива. При этом мы предполагаем, конечно, что между липидами в атеросклеротических бляшках (жидкокристаллическое состояние) и раствором имеется равновесие. Были исследованы фазовые диаграммы для липидов, обнаруженных в атеросклеротических поражениях, и с помощью обычных методов (микроскопические исследования, рентгеноструктурный анализ, дифференциальный термический анализ) были определены концентрационные пределы, характерные для каждой фазы, и структура фаз. Исследования искусственных липидных систем, близких по составу к обнаруженным в атеросклеротических отложениях, позволили предсказать число и физическое состояние этих липидных фаз. Существование липидных фаз в атеросклеротически измененной внутренней оболочке артерий было подтверждено исследованием свежих атеросклеротических поражений у человека.

Вопрос о том, обратимы ли атеросклеротические изменения сосудов, до конца не ясен. Есть основания полагать, что на ранних стадиях атеросклеротических изменений внутренней оболочки сосудов можно добиться обратного развития этих изменений путем химических воздействий. Растворить избыток холестерина можно, добавив фосфолипид, «растворяющий» свободный холестерин. Экспериментально показано, что введение таких веществ, как олеиновая кислота, действительно приводит к растворению атеро-

склеротических бляшек. Этому способствует также временное повышение температуры тела примерно на два градуса.

На свойства сложных эфиров несомненно влияет геометрия образующих их молекул. Например, растворимость эфиров, устойчивость атеросклеротических отложений и температура, при которой происходят фазовые превращения эфиров в этих отложениях, могут меняться в зависимости от степени разветвленности и ненасыщенности жирнокислотной цепи молекулы эфира.

Б. Жидкие кристаллы в желчи человека

Основные компоненты желчи человека — это вода, фосфолипиды (например, лецитин), холестерин и соли желчных кислот (например, холат натрия). При исследовании желчи в поляризационном микроскопе можно наблюдать различные фазы (Olszewski et al., 1973). В типичной пробе желчи, взятой в случае образования свежего камня, обнаруживаются двулучепреломляющие частицы двух типов. Одни из них — небольшие твердые частицы (кристаллы моногидрата холестерина), имеющие форму параллелепипедов. Другие выглядят как палочки диаметром около 0,5 мкм и несомненно являются жидкокристаллическими структурами, вероятно, с ламеллярной упаковкой.

О том, какова функция жидких кристаллов в желчи человека, можно говорить лишь предположительно. Однако, поскольку концентрация холестерина в жидкокристаллической фазе, по всей вероятности, значительно выше, чем в окружающей изотропной среде, функция жидких кристаллов может состоять, в частности, в том, что они препятствуют осаждению холестерина. В связи с этим жидкокристаллическую фазу можно считать как бы предшественником камней.

Жидкокристаллическая фаза в желчи не является долгоживущей. Если инкубировать эту систему при 37°C в течение нескольких недель, жидкие кристаллы исчезают и образуются кристаллы моногидрата холестерина.

Желчь человека — это динамическая система, содержащая несколько компонентов. Как отмечалось в разделе, относящемся к атеросклерозу, лецитин и вода могут образовывать систему, растворяющую холестерин. Последний растворяется также в водных растворах солей желчных кислот (Lescuyer, Dervichian, 1969). Поэтому логично предположить, что введение лецитина или солей желчных кислот в желчь человека могло бы препятствовать осаждению холестерина или способствовать переходу кристаллов холестерина в «раствор». Известны и другие вещества, в присутствии которых холестерин растворяется в водных средах. С доведением

этих исследований до конца, возможно, удастся лечить желчно-каменную болезнь с помощью химических препаратов.

Есть ли связь между содержанием холестерина в желчи и в крови человека? Служит ли появление холестерина и его сложных эфиров в желчи предвестником появления их в крови и начала атеросклероза (или наоборот)? Ответа на эти вопросы мы пока не знаем; можно только надеяться, что его удастся получить в ближайшем будущем.

В. Серповидноклеточная анемия

Мутация гена, детерминирующего синтез гемоглобина, приводит к серьезному заболеванию, называемому серповидноклеточной анемией. Это генетическое заболевание, наследуемое по рецессивному типу. Эритроциты таких больных содержат аномальный гемоглобин S (HbS), отличающийся от обычного гемоглобина всего лишь одной из 146 аминокислот в каждой β -цепи. В каждой β -цепи дефектного гемоглобина вместо одного из остатков глутаминовой кислоты содержится остаток валина. При пониженном содержании кислорода во вдыхаемом воздухе дефектные эритроциты необратимо изменяются — они принимают форму полумесяца, или серпа; такие клетки закупоривают капилляры, что нарушает доставку кислорода к тканям.

По своей природе серповидные клетки в водной среде являются жидкокристаллическими образованиями. Для лечения серповидноклеточной анемии использовали химические агенты, в частности мочевины и цианат натрия. Механизм действия этих веществ неизвестен.

Г. Болезни, сопровождающиеся накоплением жидких кристаллов

Многие болезни сопровождаются накоплением в организме жидких кристаллов. Согласно Смоллу (Small, 1977), к таким заболеваниям относятся 1) болезнь Краббе, 2) болезнь Фабри, 3) танжерская болезнь, 4) болезнь Вольмана и 5) болезнь Гоше.

При всех заболеваниях, сопровождающихся накоплением в организме жидких кристаллов, специфически подавляется катаболизм определенных липидных молекул. Если процессы метаболизма протекают нормально, липидный состав тканей поддерживается на постоянном уровне, однако при указанных выше заболеваниях метаболизм нарушается и содержание определенных липидов в некоторых органах начинает быстро повышаться.

Д. Старение

Проблема старения занимает мысли людей, достигших среднего возраста. Механизм процесса старения пока не ясен, но совершенно очевидно, что он каким-то образом связан с образованием в организме жидких кристаллов.

Если мы возьмем амфифильное вещество в кристаллическом состоянии и добавим к нему воду, то получим ламеллярную (бислойную) структуру. Дальнейшее добавление воды может превратить ламеллярную жидкокристаллическую структуру в гексагональную, которая затем перейдет в суспензию мицелл и, наконец, в истинный раствор. Все эти структурные переходы обратимы, т. е. уменьшая содержание воды, мы пройдем указанную последовательность фаз в обратном порядке. Система чувствительна также к температуре; оба фактора (изменение содержания воды и изменение температуры) могут действовать как одновременно, так и независимо.

Старение, таким образом, может быть связано с суммарной концентрацией воды в клетке. Уменьшение содержания воды сопровождается переходом гексагональной структуры в ламеллярную и далее в кристаллическую. Предполагается, что при старении происходит изменение мембран в сторону увеличения их кристалличности. Если такое (очень упрощенное) объяснение верно, то процесс старения можно замедлить или регулировать его скорость химическим путем, изменяя степень гидратации.

Е. Рак и жидкие кристаллы

Любые попытки обсуждения проблемы рака требуют осторожности. В литературе неоднократно подчеркивалась роль неконтролируемого клеточного роста в развитии опухолей. В связи с этим Эмброуз (Ambrose, 1976) высказал предположение, что для лучшего понимания природы этого процесса можно привлечь представления о жидкокристаллическом состоянии вещества. Эмброуз отметил, что при росте в культуре нормальные эпителиальные клетки сохраняют тесный контакт друг с другом, тогда как у раковых клеток этот контакт ослаблен. Таким образом, при превращении нормальных клеток в злокачественные происходит, в частности, образование межклеточного зазора. Далее Эмброуз предложил рассмотреть и другие факторы, например фазовые превращения клеточных мембран, приводящие к искажению их формы, и изменения нитевидных фибриллярных белков, связанных с клеточными органеллами, которые ответственны за подвижность клеток. Все изменения такого типа свойственны и жидким кристаллам, в связи с чем можно думать, что любое возмущение жидкокристаллического состояния нормальных клеток может приводить к изменениям их свойств, вызывающим аномальный рост.

IV. Замечания

Для любых научно-медицинских исследований необходим многоцелевой температурный датчик. Этим требованиям в значительной мере удовлетворяют приборы, основанные на измерении температуры с помощью жидких кристаллов. Они позволяют непрерывно следить за температурой больших участков кожи и дают детальную и более ясную картину кровообращения, чем при измерении температуры по точкам с помощью термонар и термисторов.

Жидкие кристаллы могут использоваться для выявления примесей в атмосфере. Многие химические вещества, диффундируя в холестерическую жидкокристаллическую пленку, меняют шаг спирали, а следовательно, и цвет отраженного света. Примеси могут быть обнаружены, когда их концентрация составляет всего несколько миллионных долей. Основные трудности при измерении связаны с недостаточной селективностью. Так, например, мы не можем быть уверены в том, что нам удастся обнаружить метанол в присутствии этанола, хлористый водород в присутствии бромистого водорода или окись углерода в присутствии окислов азота.

В последние годы начала прослеживаться связь между различными заболеваниями и жидкокристаллическим состоянием вещества. Когда механизм этой связи станет более ясным, возможно, удастся лечить ряд заболеваний простым химиотерапевтическим путем. Некоторые заболевания сопровождаются изменением жидкокристаллических структур в клетках, тканях и органах. При многих биохимических исследованиях различных патологических состояний игнорируется тот факт, что биохимические реакции протекают не только в водной среде, но и в жидкокристаллической фазе. Если мы примем представление о жидких кристаллах как о растворителях, в которых могут протекать биологические реакции, то сможем существенно продвинуться в понимании истинных причин некоторых болезней.

ЛИТЕРАТУРА

- Ambrose A. J. (1976). Liquid crystals and cancer, *Adv. Chem.*, 152, 142ff.
Elser W., Ennulat R. D. (1976). Selective reflection of cholesteric liquid crystals, *Adv. Liq. Cryst.*, 2, 73.
Hata Y., Insull W. (1973). Significance of cholesteric esters as liquid crystals in human arteriosclerosis, *Jpn. Cir. J.*, 37, 269.
Lecuyer H., Dervichian D. G. (1969). Structure of aqueous mixtures of lecithin and cholesterol, *J. Mol. Biol.*, 45, 39.
Olszewski M. F., Holzbach R. T., Saupe A., Brown G. H. (1973). *Nature* (London), 242, 336.
Small D. M. (1977). Liquid crystals in living and dying systems, *Colloid Interface Sci. [Proc. Int. Conf.]*, 50th, 1976, Vol. 1, p. 615ff.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

I. Резюме

Жидкокристаллическое состояние живых систем лишь недавно начали изучать сколько-нибудь серьезно в основном в связи с технологическими достижениями последних лет в области жидких кристаллов. Рассмотрев некоторые проблемы, касающиеся жидких кристаллов, мы попытались показать, что по своему физическому состоянию многие жизненно важные вещества являются жидкокристаллическими. При этом мы проводили аналогию между биологическими структурами и поведением живых клеток, с одной стороны, и жидкокристаллическими структурами и их свойствами — с другой. Для этого были довольно детально рассмотрены физические, химические, структурные и оптические свойства жидких кристаллов (гл. 2—4), причем были отмечены особые, присущие только этим системам особенности.

Затем мы ознакомились со строением основных жизненно важных молекул. Важный вопрос, который здесь возникает, относится к молекулярной организации мембран, в связи с чем мы обсуждали, как могли возникнуть такие мембраны у «первобытной» клетки (гл. 5 и 6). При рассмотрении строения живой клетки (гл. 7) были высказаны некоторые предположения о том, как у простейшей прокариотической клетки могли сформироваться различные органеллы, присутствующие и в более высокоразвитых клетках эукариот. Мы описали структуру этих органелл, существенных для функционирования клетки. Особое внимание было уделено клеточной мембране и мембранам различных органелл — ядра, митохондрий, аппарата Гольджи, эндоплазматического ретикулума и других цитоплазматических структур.

Далее мы рассмотрели дифференцированные органеллы клетки, предназначенные для фоторецепции. Это хлоропласты, в которых осуществляется фотосинтез (гл. 8), и фоторецепторы сетчатки глаза — палочки и колбочки, в которых возникает зрительное возбуждение (гл. 9). Все эти фоторецепторы имеют в своем

составе ламеллярные мембранные структуры (рис. 8.2, 8.3 и 9.2—9.4). Фоторецепторы членистоногих и моллюсков — рабдомеры — содержат мембраны в гексагонально упакованных структурах микротрубочек (рис. 9.8—9.11).

Затем были рассмотрены другие рецепторно-эффекторные структуры, такие, как мышца и нерв, являющиеся частью нервно-мышечных систем животных (гл. 10). Были описаны нерв с его миелиновой оболочкой (рис. 10.4—10.7) и белковые структуры поперечнополосатых мышц, состоящих из толстых миозиновых и тонких актиновых нитей (рис. 10.2 и 10.3). Отмечалось, что решетка из толстых миозиновых нитей представляет собой смектическую жидкокристаллическую структуру.

Отличительной особенностью всех этих структур, связанных с протекающими в клетках энергетическими процессами, которая обнаруживается при электронно-микроскопических исследованиях, является то, что они состоят из высокоупорядоченных ламелл, имеющих ламеллярную, кубическую или гексагональную упаковку; мы подчеркивали, что все упомянутые структуры подобны структурам, образуемым жидкими кристаллами. Эта удивительная молекулярная архитектура должна быть связана с функциями соответствующих структур, и физико-химические основы ее происхождения общие для всех живых систем.

II. Холестерические жидкие кристаллы

В холестерическом жидком кристалле молекулы упакованы в слой, где они расположены параллельно друг другу, а сами слои закручены друг относительно друга, так что образуется винтовая периодическая структура.

Вещества, участвующие в формировании биологических структур, такие, как полисахарид хитин, полинуклеотиды, полипептиды и белки, а также ДНК и транспортная РНК, тоже образуют холестерические структуры.

Кутикула, экзоскелет членистоногих, соединительная ткань беспозвоночных, стенки растительных клеток, пелликула простейших жгутиковых и кости позвоночных — все эти составные части живых организмов имеют периодическую винтовую структуру. Такого типа структура характерна и для роговчатой линзы глаза членистоногих, играющей важную роль в зрении этих животных. В результате интерференции подобные структуры окрашены по-разному в зависимости от шага винта. Роговчатая линза (рис. 9.14—9.17) может действовать как поляризатор света и используется животными как своего рода навигационный прибор.

Спиральная структура является, вероятно, самым распространенным архитектурным элементом, характерным для биологиче-

ских молекул и живых структур. Его распространенность свидетельствует о том, как важно понимать свойства жидкокристаллического состояния для интерпретации механизмов возникновения и функционирования разнообразных биологических систем.

III. Мембраны

Целостность клетки зависит в первую очередь от клеточной мембраны. Эта мембрана отделяет содержимое клетки от внешней среды, при этом через нее осуществляется избирательная диффузия ионов, молекул и газов. Таким образом, клеточная мембрана играет важную роль в процессах транспорта веществ, преобразования энергии и переноса информации из клетки и в клетку.

Упаковка липидных и белковых молекул в клеточной мембране подробно обсуждалась в гл. 11. Липиды в воде образуют жидкокристаллические структуры, сходные с миелиновыми фигурами. Функционирование мембран тесно связано с этими липидами. При изменении температуры мембранные липиды могут претерпевать фазовые превращения. При низкой температуре липиды в воде находятся в твердом состоянии, а при повышении температуры переходят в смектическое жидкокристаллическое состояние. Температура фазового перехода зависит от типа липидов и жирнокислотного состава мембран. Вообще говоря, чем выше степень ненасыщенности жирных кислот, тем ниже температура фазового перехода, поскольку клеточные мембраны, содержащие фосфолипиды с низкой степенью ненасыщенности, менее текучи, чем мембраны с высокой степенью ненасыщенности фосфолипидов. Охарактеризовать текучесть липидных компонентов можно, исследуя диффузию молекул и ионов через клеточную мембрану. Организмы, изменяющие температуру тела в соответствии с температурой окружающей среды, могут изменять степень ненасыщенности фосфолипидов в своих клеточных мембранах. Для тех биологических мембран, где при температуре фазового перехода наблюдается изменение физиологической активности, обнаружена корреляция между температурой перехода и жирнокислотным составом. Мембранные липиды играют важную роль в фотосинтезе. В хлоропластах большинства водорослей и высших растений довольно высока концентрация ненасыщенных липидов. В ламеллах хлоропластов, как и в клеточной мембране, при изменении температуры происходит фазовый переход.

Мембраны — это динамические структуры; образующие их молекулы обладают определенной подвижностью. Эксперименты с меткой показывают, что, хотя мембранные компоненты не способны быстро переходить с одной стороны бислоя на другую, они могут совершать всевозможные движения другого рода. Динамиче-

ская природа мембран проявляется, например, в том, что в углеводородных компонентах липидных молекул происходит быстрое движение относительно С—С-связей. Липидные молекулы могут совершать поступательное движение, а также быстро диффундировать в плоскости мембраны (рис. 11.1). Белки тоже обладают некоторой подвижностью.

Построить универсальную молекулярную модель клеточной мембраны весьма непросто. Мы привели в этой книге схемы различных молекулярных моделей, точнее всего отвечающие современным представлениям и имеющимся экспериментальным данным (рис. 11.2). Структурной основой мембран служит липидный бислой, составной частью которого являются специфические белки; благодаря своей структуре мембраны обладают свойствами, которые сближают их с жидкими кристаллами.

IV. Аналитический инструмент

Жидкие кристаллы используются не только как модельные системы для интерпретации молекулярной структуры и функций различных клеточных органелл, тканей и органов. Они применяются в медицине для измерения температуры тела, для выявления областей, которые отличаются по температуре от соседних участков, т. е. служат мощным аналитическим инструментом. Их можно использовать для измерения давления, а также напряженности электрического и магнитного полей. Таким образом, жидкие кристаллы могут действовать как датчики и являться составной частью сенсорных систем, обеспечивающих зрение, обоняние и осязание.

V. Заключение

В аморфной изотропной жидкости отсутствуют условия, необходимые для организации молекул и образования мембран и других клеточных структур. Напротив, жидкокристаллическому состоянию присущи, с одной стороны, структурная организация, а с другой — подвижность, являющиеся неотъемлемой особенностью живых систем.

«...Жидкий кристалл в клетке благодаря своей структуре становится прото-органом механической, химической и электрической активности и, будучи ассоциирован (с другими жидкими кристаллами) в специализированных клетках высших животных, дает начало истинным органам, таким, как мышца и нерв». Второе и, возможно, даже более важное обстоятельство состоит в том, что «...ориентированные молекулы жидких кристаллов образуют

идеальную среду для каталитического действия, в частности действия сложного типа, способного обеспечить рост и воспроизведение» (Bernal, 1933, p. 1082).

Вряд ли мы охватили все аспекты жидкокристаллического состояния и его важности для процессов жизнедеятельности. Можно не сомневаться в том, что подход к различным структурам растительных и животных клеток как к жидкокристаллическим системам поможет лучше разобраться в эволюционных аспектах процессов роста и дифференцировки, столь важных для понимания функционирования живых систем. Для этого необходимы дальнейшие энергичные исследования жидкокристаллического состояния биологических структур. Мы надеемся, что это приведет к лучшему пониманию многих сложных вопросов, которые мы связываем с понятием самой жизни.

ЛИТЕРАТУРА

Bernal J. D. (1933). Liquid crystals and anisotropic melts, *Trans. Faraday Soc.*, 29, 1082.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Blumstein A.*, ed. (1978a). *Liquid Crystalline Order in Polymers*, Academic Press, New York.
- Blumstein A.*, ed. (1978b). *Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid Crystalline Media*, ACS Symp. Ser. No. 74, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C.
- Brown G. H.* (1967). *Liquid crystals*, *Chemistry*, **40**, 10.
- Brown G. H.* (1969). *Liquid crystals and some of their applications in chemistry*, *Anal. Chem.*, **41**, 26A.
- Brown G. H.* (1972). *Liquid crystals and their roles in inanimate and animate systems*, *Am. Sci.*, **60**, 64.
- Brown G. H.*, ed. (1975). *Advances in Liquid Crystals*, Vol. 1, Academic Press, New York.
- Brown G. H.*, ed. (1976). *Advances in Liquid Crystals*, Vol. 2, Academic Press, New York.
- Brown G. H.*, ed. (1978). *Advances in Liquid Crystals*, Vol. 3, Academic Press, New York.
- Brown G. H.*, *Doane J. W.* (1974). *Liquid crystals and some of their applications*, *Appl. Phys.*, **4**, 1.
- Brown G. H.*, *Shaw W. G.* (1957). *The mesomorphic state*, *Chem. Rev.*, **57**, 1049.
- Brown G. H.*, *Doane J. W.*, *Neff V. D.* (1971). *A Review of the Structure and Physical Properties of Liquid Crystals*, CRC Press, Cleveland, Ohio.
- Chandrasekhar S.* (1977). *Liquid Crystals*, Cambridge Univ. Press, London and New York.
- de Gennes P. G.* (1974). *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford Univ. Press, London, and New York.
- Demus D.*, *Richter L.* (1978). *Texture of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim.
- Ferguson J. L.*, *Brown G. H.* (1968). *Liquid crystals and living systems*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 120—127.
- Frey-Wyssling A.* (1953). *Submicroscopic Morphology of Protoplasm*, Elsevier, Amsterdam.
- Frey-Wyssling A.* (1957). *Macromolecules in Cell Structures*, Harvard Univ. Press, Cambridge, Massachusetts.
- Gray G. W.* (1962). *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, Academic Press, New York.
- Gray G. W.*, *Winsor P. A.*, eds. (1974). *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Vols. 1 and 2, Wiley, New York.
- Hartshorne N. H.* (1974). *The Microscopy of Liquid Crystals*, Microscope Publications Ltd., Chicago, Illinois.
- Meier G.*, *Sackmann E.*, *Grabmayer J. G.* (1975). *Applications of Liquid Crystals*, Springer-Verlag, Berlin, and New York.
- Nagoette J.* (1936). *Morphologies des Gels Lipoides*, Hermann and Cie, Paris.
- Needman J.* (1968). *Order and Life*, MIT Press, Cambridge, Massachusetts.

- Porter K. R., Bonneville M. A.* (1964). *Fine Structures of Cells and Tissues*, 2nd ed., Lea and Febiger, Philadelphia.
- Priestley E. B., Wojtowicz P. J., Sheng P.*, eds. (1975). *Introduction to Liquid Crystals*, Plenum, New York.
- Prince L. M., Sears D. F.*, eds. (1973). *Biological Horizons in Surface Science*, Academic Press, New York.
- Wolken J. J.* (1971). *Invertebrate Photoreceptors: A Comparative Analysis*, Academic Press, New York.
- Wolken J. J.* (1975). *Photoprocesses, Photoreceptors and Evolution*, Academic Press, New York.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аденозиндифосфат 79
Аденозинтрифосфат 79, 106, 107, 126, 157
п-Азоксанизол 85
Аксон 108, 160—163
Актин 157, 159, 160
Аланин 84
β-Аланин 84
Американский хрущ 137, 138, 141, 143, 144, 158, 160
Аминокислоты 66, 67, 84, 91
Амфифильные вещества 25—28, 43, 45
Анизотропия 54
Атеросклероз 172. *См. также* Атеросклеротические отложения
Атеросклеротические отложения 178—179
N-Ацетилглюкозамин 76
- Базальное тельце 110
Бактерии 97, 103, 110, 114, 146
Бактериохлорофилл 114, 115
Белки 66—70, 79—80, 85, 91, 110, 125, 132, 163—164, 165, 166, 168—169, 170, 185
— в палочках сетчатки 132
— структура отдельных белков 69, 110, 148, 163—164, 169
- Винная кислота 84
Вирусы 30
Витамин А 74, 76. *См. также* Витамины A₁ и A₂
Витамины A₁ и A₂ 146
Водоросли 114, 117
— жгутиковые 100. *См. также Euglena*
— сине-зеленые 97, 114
- Галактозилдиглицериды 121, 122. *См. также* Липиды
- Галоидные алкилы 93
Гель 51
Гем(ы) 78, 79, 84
Гемоглобин 77, 79, 80
Глаз 128, 151, 152. *См. также* Глаз сложный
— строение 128
— сложный 134—138
— — оптическая система 141
— — структура 134, 142
— — фоторецепторная система 137
— эволюция 152
Гликоген 76
Глицин 84
Гольджи аппарат 99, 107, 160, 184
Граны 118. *См. также* Хлоропласты
Грибы 110
- Дафния *см. Daphnia pulex*
Двулучепреломление 55
Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) 30, 77, 79, 80, 104, 146, 185
— — двойная спираль 75
Дендриты 160
Дигитонин 123—125, 148—149
Дисахариды 76
Дихроизм 56
Дождевой червь 134
ДНК *см. Дезоксирибонуклеиновая кислота*
Древесный муравей *см. Camponotus herculeanus*
- Жгутик 132, 134, 160
— структура 108—110
Желатина 90
Желчнокаменная болезнь 172, 181
Желчь 180—181
Жидкие кристаллы 10—14, 17, 68—69, 84—85, 148, 159, 185
— — в желчи 180
— — в медицине 172
— — двулучепреломление 55

- — дихроизм 56
- — классификация 19
- — лиотропные 25, 42
- — накопление 181
- — нематические 18, 31
- — оптические характеристики 54
- — положительные одноосные 55
- — псевдоизотропные 38, 64
- — смектики 34
- — — А 35, 37, 39, 40
- — — В 35, 36, 37, 38, 40
- — — С 35, 36, 37, 39
- — структура 29
- — — гексагональная 26, 49
- — — гомеотропная 55
- — — кубическая 26, 48
- — — ламеллярная 26, 46
- — — текстура 38, 58
- — — веерная 39, 61, 62
- — — изотропная 39, 63
- — — конфокальная 38, 39, 62
- — — — искаженная 39
- — — мозаичная 38, 39, 62, 63
- — — полигональная 39, 61

Заикина и Жаботинского реагент
88—89

Изопрен 73
Иодопсин 147

Кальмар см. *Loligo*
β-Каротин 73, 76. *См. также* Каротиноиды
Каротиноиды 70, 73, 74, 115, 121, 125
Кефалин 70, 71. *См. также* Фосфатидилэтаноламин
Коацерваты 90—91
Колбочки сетчатки 129—130, 151, 184
Коллаген 154. *См. также* Тропокол-

лаген
Кости 185
Кристаллы 10—11, 55, 86, 110
Кутикула 134, 142, 146, 154, 185.
См. также Пелликула, Хитин

Лецитин 70, 72, 80, 90, 177—178.
См. также Липиды
Лизеганга явление 86, 88
Лизин (лизиновый остаток) 150
Линза 129, 134. *См. также* Глаз
— роговичная 141—146, 154, 185.
См. также Глаз сложный
α-Линоленовая кислота 116
Лиотропные жидкие кристаллы 13, 29, 42, 148
— — — классификация 25
— — — периодичность 19
— — — свойства 44
— — — структура 19, 46—47
Липидный бислой 168—169
Липиды 66, 70, 80, 102—103, 115—118, 121, 123, 125, 126, 132—133, 148, 149, 165—166, 168, 170, 178.
См. также Галактозилдиглицериды, Фосфолипиды
— в мембранах 103, 149
— палочках сетчатки 132
Липосомы 166
Лютенин 73, 74. *См. также* Каротиноиды
Лягушка 147, 150, 162

Мембрана(ы) 14, 102, 148, 149, 150, 165, 184, 186
— клеточная 102
— модели 168
— состав 103, 166
— элементарная 103
n-Метоксibenзилиден-n-н-бутиланилин 145
Миелин 103, 108, 161, 166
Миелиновые фигуры 9, 108, 186
Микротрубочки 108—110, 185

- Миозин 80, 157, 159, 160
 Миофибриллы 157—159. *См. также*
 Мышцы
 Митоз 104, 105
 Митохондрии 97, 98, 99, 104, 130,
 160, 166, 170, 184
 Мицеллы 50, 71, 123—124
 Моллюски 141
 Моносахариды 76
 Мочевина 84
 Муравьиная кислота 83
 Муха *см. Musca domestica*
 Мышцы 156—160, 164, 170, 185.
 См. также Актин, Миозин
- Нейрон 160. *См. также* Нерв
 Нематики (нематические жидкие
 кристаллы) 10—13, 18—20, 24,
 31—32, 69, 84—85
 Нерв (нервное волокно) 156, 160,
 162, 164, 170, 185. *См. также* Ак-
 сон
 Ночные насекомые 137
 Пуклеиновые кислоты 77, 80, 91
 Пуклеотиды 77
- Обоняние 176
 Опсин 148, 149—150
 Оптическая активность жидких
 кристаллов 56
- Палочки сетчатки 129—133, 149—
 151, 170, 184
 — — быка 130, 132
 — — лягушки 131, 132, 133, 150
 — — молекулярная структура 149
 — — человека 129—130, 132, 133
 Паракристаллы 11
 Парафлагеллярное тельце 133, 134
 Пелликула 101—102, 185. *См. также*
 Кутикула
 Пигменты зрительные 146. *См. так-
 же* Йодопсин, Порфиросин, Родо-
 псин, Цианопсин
- Пиррол 77, 83
 Пластиды 117. *См. также* Хлоро-
 пласты
 Плодовая мушка *см. Drosophila me-
 lanogaster*
 Поли- β -бензил-L-аспартат 80
 Поли- γ -бензил-L-глутамат 68, 69,
 80, 91, 146
 Поли- α -L-глутаминовая кислота 80
 Поли-L-лизингидрохлорид 80
 Поли- γ -метил-L-глутамат 80
 Полиморфизм 41
 Поли- α -натрий-L-глутамат 80
 Полинуклеотиды 185
 Полипептидные цепи белков 155—
 156, 163
 Полипептиды 30, 67, 68, 80, 85, 185
 Полисахариды 76, 80. *См. также*
 Хитин, Целлюлоза
 Поли- γ -этил-D-глутамат 80
 Поляризованный свет 141, 146
 Порфирины 77, 83—84
 — биосинтез 78
 Порфиросин 147
 Прокариоты (прокариотические ор-
 ганизмы) 97, 104, 108, 184
 Протеиноиды 91
 Протохлорофилл 114
- Радужная оболочка 129
 Рак (болезнь) 182
 Рак (животное) *см. Orconectes*
 Реснички 108—110, 111, 130, 160
 Ретиналь 146, 148, 150—151
 Рибонуклеиновая кислота (РНК)
 77, 80, 104, 108, 146, 185
 Рибосомы 107, 108, 160
 РНК *см. Рибонуклеиновая кислота*
 Роговица 128, 154, 156
 Родопсин 123, 130, 141, 146—151, 169
 — структура 169
- Саркомер 157. *См. также* Мышцы

Светляк 136, 137, 140—143. *См. также Photuris pennsylvanica*

Серповидноклеточная анемия 172, 181

Сетчатка 129, 130, 151. *См. также* Колбочки сетчатки, Палочки сетчатки

Смектики (смектические жидкие кристаллы) 10—12, 21—23, 25, 159, 185

— А 12, 22, 35, 37

— В 21, 35, 36—37

— С 12, 22, 35—37

— структура 34

— фаза геля 51

Состояние вещества газообразное 15, 16

— — жидкое 15, 16

— — твердое 15, 17

Старение 182

Стероиды 70. *См. также* Холестерин

Сферолиты 91—92

Сфингомиелин 80, 103, 132

Таракан 137

Температура, измерение 172

Термография 172

Термотропные жидкие кристаллы 18, 19, 29, 30—31, 37, 38, 40

— — — классификация 18

— — — полиморфизм 37, 38

— жидкокристаллические соединения

n-азоксанизол 20

4-бутилоксибензаль-4'-этиланилин 22

n-н-тексил-*n*'-цианобифенил 20

диэтил-*n*-терпенил-*n,n'*-карбоксилат 21

(—)-2-метилбутил-*n*-(*n*'-метоксибензилиденамино)циннамат 21

n-метоксибензилиден-*n*'-н-бутиланилин 20

n-метокси-*n*'-н-бутилазоксисоединение 20

n'-н-октадецилокси-3'-нитродифенил-*n*-карбоновая кислота 23
n-н-октилоксибензойная кислота 22

2-(*n*-пентилфенил)-5-(*n*-пентилоксифенил)-пиримидин 23

холестерилнонаноат 21, 145

этил-*n*-(*n*'-фенилбензальмино)-бензоат 22

этил-*n*-этоксibenзаль-*n*'-аминоциннамат 21

Трахеолы 137—140

Трилобиты *см. Phacops rana*

Трипсин 80

Тропоколлаген 155. *См. также* Коллаген

Тропомиозин 157. *См. также* Миозин, Мышцы

Тропонин 157. *См. также* Мышцы

Тубулин 108, 110

Углеводы 66, 76, 116

Уксусная кислота 83

Ферредоксин 125

Фикобилипротеин 115

Фитол 114, 120. *См. также* Каротиноиды, Хлорофиллы

Флагеллин 108—110,

Формальдегид 83

Фосфатидилинозит 103

Фосфатидилсерин 103, 132

Фосфатидилхолин 70, 103, 132

Фосфатидилэтаноламин 70, 103, 115, 132

Фосфолипиды 43, 70—73, 80, 115, 116, 148, 161, 165—169, 186

— структурные формулы 71

Фоторецепторы 110—111, 128, 130, 133, 184

Фотосинтез, фотосинтезирующие клетки 77, 100, 113—117, 128, 184, 186

- Фотоциты 140
- Хиральные соединения 172
- Хитин 76, 80, 102, 156, 185
- Хлоропласты 77, 99, 100, 115—116, 170, 184, 186
- мембрана 166, 170
 - молекулярная модель 120
 - строение 114—122, 126
 - химический анализ 117, 121—123, 126
- Хлоропластин 122, 148. *См. также* Мицеллы
- Хлорофилл 77—79, 84, 91, 117, 119—123, 125—126, 148
- *a* 114, 115, 121
 - *b* 114, 115, 121
 - *c* 114
 - *d* 2114
 - *e* 114
- Холестерилбензоат 9
- Холестерилнонаноат 21, 145
- Холестерин 10, 70, 80, 103, 177—181
- Холестерические жидкие кристаллы (холестерики) 11, 24, 31, 85, 134, 142—143
- — — структура 32
 - — — текстуры 59
- Холестерически-нематические кристаллы 11. *См. также* Холестерические жидкие кристаллы
- Хроматофоры 117
- Хромосомы 104, 105
- Целлюлоза 76
- Центриоль 109, 110
- Церебровид 103
- Цианопсин 147
- Цитоплазма 104
- Цитохром 78, 79, 84, 125
- с 115
- Шванновская клетка 163
- Эндоплазматический ретикулум 107, 160, 184
- Эритроциты 77, 103, 166
- Эукариоты (эукариотические клетки) 97, 99, 104, 108, 110, 184
- Ядро 97, 104, 160, 184
- Azotobacter agilis*, 103. *См. также* Бактерии
- Camponotus herculeus* 139, 146
- Ciona intestinalis* 102
- Copillia* 162
- Daphnia pulex* 105, 139
- Drosophila melanogaster* 136, 146
- Elodea densa* 118
- Escherichia coli* 103
- Euglena* 98—102, 108, 109, 115—118, 120, 133, 134
- Halobacterium halobium* 146, 169
- Loligo* 163
- Musca domestica* 146
- Orconectes* 159
- Phacops rana* 134, 135
- Photuris pennsylvanica* 136, 140, 142, 143
- Phycomyces blakesleeana* 87. *См. также* Грибы

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода 5

Предисловие 7

Благодарности 8

Жидкие кристаллы и клетка

Глава 1. Введение 9
Литература 14

Глава 2. Классификация жидких кристаллов 15

- I. Введение 15
- II. Газообразное, жидкое, жидкокристаллическое и твердое состояния вещества 15
- III. Классификация и номенклатура термотропных жидких кристаллов 18
- IV. Классификация и номенклатура лиотропных жидких кристаллов 25

Литература 28

Глава 3. Структура жидких кристаллов 29

- I. Введение 29
- II. Молекулярная структура и полиморфизм термотропных жидких кристаллов 31
- III. Лиотропные жидкие кристаллы 42
- IV. Замечания 51

Литература 53

Глава 4. Оптические свойства жидких кристаллов 54

- I. Оптические характеристики 54
- II. Текстуры термотропных жидких кристаллов 58
- III. Текстуры лиотропных жидких кристаллов 63

Литература 65

Глава 5. Молекулы живых структур 66

- I. Введение 66
- II. Белки 66
- III. Липиды 70
- IV. Каротиноиды 74
- V. Полисахариды 76
- VI. Нуклеиновые кислоты 77
- VII. Пирролы и порфирины 77
- VIII. Система ATP—ADP 79
- IX. Замечания 79

Литература 80

**Глава 6. Молекулы, надмолекулярные структуры
и самоорганизующиеся системы 82**

- I. Введение 82
- II. Синтез органических соединений 83
- III. Структурные модели 85
- IV. Модели клетки 90
- V. Замечания 94
- Литература 94

Глава 7. Клетки и клеточные структуры 96

- I. Введение 96
- II. Структуры 101
- III. Замечания 111
- Литература 111

Рецепторы, эффекторы и мембраны

Глава 8. Фоторецепторные структуры: хлоропласт 113

- I. Строение хлоропласта и фотосинтез 114
- II. Молекулярная структура хлоропластов 117
- III. Хлоропластин: хлорофилло-белковые мицеллы 122
- IV. Замечания 126
- Литература 126

**Глава 9. Зрительные системы: оптические
и фоторецепторные структуры 128**

- I. Глаз и его фоторецепторы 128
- II. Зрительный пигмент 146
- III. Замечания 151
- Литература 153

Глава 10. Структура фибриллярных белков и эффекторы 154

- I. Введение 154
- II. Структуры фибриллярных белков 154
- III. Эффекторы: мышца и нерв 156
- IV. Замечания 163
- Литература 164

Глава 11. Мембраны 165

- I. Введение 165
- II. Молекулярная организация 165
- III. Модели мембран 168
- IV. Замечания 169
- Литература 171

Применение жидких кристаллов в медицине; резюме

Глава 12. Жидкие кристаллы в медицине 172

- I. Введение 172
- II. Измерение температуры 172
- III. Болезни 176

IV. Замечания	183
Литература	183

Глава 13. Заключение	184
----------------------	-----

I. Резюме	184
II. Холестерические жидкие кристаллы	1
III. Мембраны	186
IV. Аналитический инструмент	187
V. Заключение	187
Литература	188

Дополнительная литература	189
---------------------------	-----

Предметный указатель	191
----------------------	-----